

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

ACHTZIGSTER BAND.

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1880

SITZUNGSBERICHTE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

LXXX. BAND. II. ABTHEILUNG.

JAHRGANG 1879. — HEFT I BIS V.

(Mit 11 Tafeln und 51 Holzschnitten.)

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1880.

INHALT.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXX. BAND. I. HEFT.

Jahrgang 1879. — Juni.

(Mit 3 Tafeln und 6 Holzschnitten.)

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1879.

INHALT

des 1. Heftes (Juni 1879) des LXXX. Bandes, II. Abtheilung der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 25 kr. = 2 RMK. 50 Pfg.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXX. Band.

ZWEITE ABTHEILUNG.

6.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

XIV. SITZUNG VOM 13. JUNI 1879.

Herr Hofrath Freih. v. Burg übernimmt als Alterspräsident den Vorsitz.

Das w. M. Herr Director Dr. Steindachner übersendet eine Abhandlung des Herrn stud. phil. Ludwig Kerschner in Graz: „Über zwei neue *Notodelphyiden* nebst Bemerkungen über einige Organisationsverhältnisse dieser Familie.“

Das c. M. Herr Karl Fritsch, emerit. Vice-Director der k. k. Central-Anstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus, übersendet die fünfte Abtheilung seiner Abhandlung: „Über die jährliche Periode der Insekten-Fauna von Österreich-Ungarn.“ IV. Die Schmetterlinge, *Lepidoptera*. 2. Die Nachtfalter, *Rhopalocera*.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach übersendet eine Arbeit des Herrn S. Doubrava in Prag: „Über die Bewegung von Platten zwischen den Elektroden der Holtz'schen Maschine.“

Das c. M. Herr Prof. E. Weyr übersendet eine Abhandlung des Herrn Gustav Kohn, ord. Hörers an der Wiener Universität: „Über das räumliche vollständige Fünfeck.“

Die Herren Professoren Dr. Richard Přibram und Dr. Al. Handl in Czernowitz übersenden eine Arbeit: „Über die specifische Zähigkeit der Flüssigkeit und ihre Beziehung zur chemischen Constitution.“ II. Abhandlung.

Herr Prof. Dr. K. Vrba in Czernowitz übersendet eine Abhandlung: „Über die Krystallform und die optischen Eigenschaften des Isodulcit — $C_7H_{14}O_6$ —.“

Der Secretär legt noch folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Chemische Untersuchung der Ferdinandsbrunn-Quelle zu Marienbad in Böhmen“, von Herrn Prof. Wilh. Friedr. Gintel an der deutschen technischen Hochschule in Prag.

2. „Bestimmung der Inclination aus den Schwingungen eines Magnetstabes", von Herrn W. Pscheidl, Professor am k. k. Staatsgymnasium zu Teschen.

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Academie de Médecine: Bulletin. 43ᵉ Année, 2ᵉ série. Tome VIII. Nrs. 19 & 20. Paris, 1879; 8⁰.

Académie royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique: Bulletin. 48ᵉ Année, 2ᵉ série, tome 47, Nr. 4. Bruxelles, 1879; 8⁰.

Apotheker-Verein, allgem. österr.: Zeitschrift (nebst Anzeigen-Blatt). XVII. Jahrgang, Nr. 15, 16 & 17. Wien, 1879; 4⁰.

Archiv der Mathematik und Physik. LXIII. Theil, 3. Heft. Leipzig, 1878; 8⁰.

Bibliothèque universelle: Archives des sciences physiques et naturelles. IIIᵉ Période. Tome I, Nr. 5—15. Mai 1879. Genève, Lausanne, Paris, 1879; 8⁰.

Central-Commission, k. k., zur Erforschung und Erhaltung der Kunst- und historischen Denkmale: Mittheilungen. V. Bd., 2. Heft. Wien, 1879; 4⁰.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Tome LXXXVIII, Nrs. 19, 20 et 21 et Tables des Comptes rendus. 2ᵉ Semestre 1878. Tome LXXXVII. Paris, 1879; 4⁰.

Gesellschaft, Deutsche Chemische: Berichte. XII. Jahrgang. Nr. 8 & 9. Berlin, 1879; 8⁰.

— naturhistorische, zu Hannover: 27. u. 28. Jahresbericht für die Geschäftsjahre 1876—1878. Hannover, 1878; 8⁰.

— astronomische: Vierteljahrsschrift. XIV. Jahrgang. 2. Heft. Leipzig, 1879; 8⁰.

— k. k. geographische, in Wien: Mittheilungen. Band XXII (neuer Folge XII). Nr. 5. Wien, 1879; 4⁰.

— österr., für Meteorologie: Zeitschrift. XIV. Band, Nr. 10, Juni-Heft 1879. Wien; 4⁰.

Gewerbe-Verein, n.-ö.: Wochenschrift. LX. Jahrg. Nr. 21 bis 23. Wien, 1879; 4⁰.

Halle, Universität: Akademische Gelegenheitsschriften vom Jahre 1878. 69 Stücke 4⁰ & 8⁰.

Höfner, Gabriel: Die Schmetterlinge des Lavantthales und der beiden Alpen „Kor- und Saualpe." Klagenfurt, 1873&1878; 8°. — Die Tagfalter Deutschlands, der Schweiz und Österreich-Ungarns. Wolfsberg, 1879; 12°.

Ingenieur- und Architekten-Verein, österr.: Wochenschrift. IV. Jahrgang. Nr. 21 & 23. Wien, 1879; 4°.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften für 1877. 3. Heft. Giessen, 1879; 8°.

Journal für praktische Chemie. Neue Folge. Band XIX. Nr. 5, 6 und 7. Leipzig, 1879; 8°.

Moniteur scientifique du D^teur^ Quesneville. Journal mensuel. 23e Année. 3e Série. Tome IX. 450e Livraison. — Juin 1879. Paris; 4°.

Nature. Vol. 20, Nrs. 499, 500 und 501. London, 1879; 4°.

Observatory: A monthly review of Astronomy. Nr. 26. June, 1879; 8°.

Osservatorio del R. Collegio Carlo Alberto in Moncalieri: Bullettino meteorologico, Vol. XIII, Nr. 12. Torino 1878; 4°.

Repertorium für Experimental-Physik, für physikalische Technik etc. von Dr. Ph. Carl. XV. Band, 4. u. 5. Heft. München, 1878; 4°.

„Revue politique et littéraire" et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger". VIIIe Année, 2e Série, Nr. 47—49. Paris, 1879; 4°.

Società, J. R. agraria di Gorizia: Atti e Memorie. Anno XVIII. N. S. Nrs. 2 e 3, 4 e 5. Gorizia, 1879; 4°.

Société Belge de Microscopie: Bulletin des Séances. Tome I. Année 1874—75. Bruxelles, 1875; 8°. — Annales, Tome II. Année 1875—76. Bruxelles, 1876; 8°. — Tome III. Année 1876—77. Bruxelles, 1877; 8°. — Tome IV. Année 1877—78. Bruxelles, 1877; 8°. — Bulletin. Cinquième Année. Nr. 7. Procès-verbaux, séance du 27 Mars et du 24 Avril 1879. Bruxelles, 1879; 8°.

— géologique de France: Bulletin. 3e Serie. Tome V. 1877. — Nr. 12. Paris, 1879; 8°.

— botanique de France: Bulletin. Tome XXV. 1878. Comptes rendus de séances 3. Paris; 8°. — Revue bibliographique E. Paris, 1879; 8°.

Society the Asiatic of Bengal: Journal. New Series. Vol. XLVI. Part 2. Nr. IV. — 1877. Calcutta, 1877; 8°.

— — Vol. XLVII, Part 2. Nr. I. II, III 1878. Calcutta, 1878; 8°.

— — Proceedings. Nr. X. December, 1877. Calcutta, 1877; 8°. — Nr. I—VIII. January till August 1878. Calcutta, 1878; 8°.

Verein der Freunde der Naturgeschichte in Mecklenburg. Archiv. XXXII. Jahr (1878). Neubrandenburg, 1879; 8°.

Wiener Medizin. Wochenschrift. XXIX. Jahrgang, Nr. 21—23. Wien, 1879; 4°.

Zoologische Station zu Neapel zugleich ein Repertorium für Mittelmeerkunde: Mittheilungen. I. Bd., 3. Heft. Leipzig, 1879; 8°.

Über das räumliche vollständige Fünfeck.

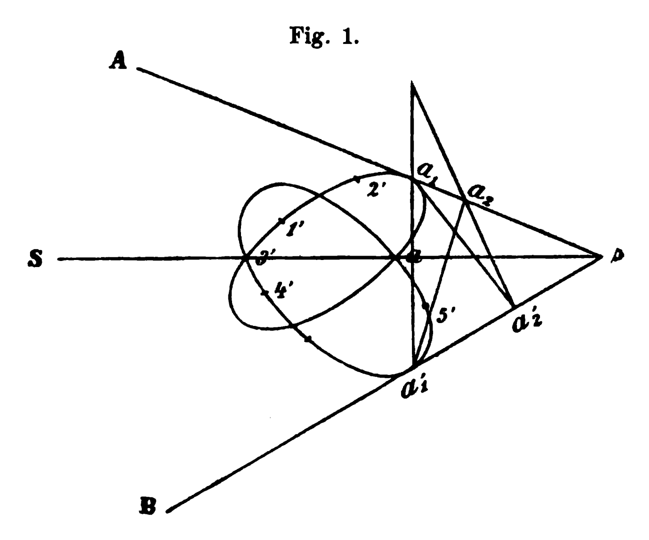
Von Gustav Kohn.

(Mit 3 Holzschnitten.)

Das vollständige räumliche Fünfeck ist bekanntlich der Inbegriff von fünf Punkten sammt den Ebenen, welche durch je drei und den Geraden, welche durch je zwei von ihnen hindurchgehen. Jeder Seitenfläche liegt offenbar eine Kante gegenüber, welche die übrigen zwei Ecken enthält, und wir wollen auch zwei Seitenflächen, resp. Kanten gegenüberliegend nennen, wenn jede derselben durch die gegenüber liegende Kante, resp. Seitenfläche der anderen hindurchgeht.

Es sei ein räumliches Fünfeck mit den Ecken 1, 2, 3, 4, 5 gegeben. Wir schneiden dasselbe durch eine beliebige Ebene E; A und B seien die Schnittlinien von zwei gegenüberliegenden Seitenflächen etwa von 123 und 345. Ich projicire nun aus einem willkürlichen Centrum die fünf Ecken und die Schnittlinie der

Fig. 1.



beiden Seitenflächen 123 und 345 in die Ebene E. Die Projectionen der ersteren seien $1', 2', 3', 4', 5'$, die der zweiten sei S. Ich wähle auf S den variabeln Punkt a und ordne den beiden Kegelschnitten, welche durch $1', 2', 3', a$ gehen und A berühren, die beiden Kegelschnitte zu, welche durch $3', 4', 5', a$ gehen und B berühren. Es ist klar, dass dadurch auf jeder der Punktreihen A und B eine Punktinvolution entsteht und dass diese Involutionen projectivisch auf einander bezogen sind. Man sieht ferner aus der Construction, dass der Schnittpunkt s von A und B für jede der beiden Involutionen ein Doppelpunkt ist und sich selbst zugeordnet erscheint.

Um die Classe des Erzeugnisses der beiden projectivischen Punktinvolutionen auf A und B zu bestimmen, projiciren wir dieselben aus einem beliebigen Punkt o der Ebene. Die Tangenten, welche von o aus an die Curve gehen, sind die Doppelelemente der beiden so entstehenden concentrischen Strahleninvolutionen. Solche Doppelelemente gibt es im Allgemeinen vier, es ist aber klar, dass os sich zweimal selbst entspricht. Es zerfällt also das Erzeugniss in den zweifachen Punkt s und in eine Curve zweiter Classe, den Kegelschnitt K.

Man sieht leicht, dass A und B conjugirte Polaren in Bezug auf diesen Kegelschnitt sind. Denn sind a_1, a_2 und a'_1, a'_2 entsprechende Punktepaare auf A und B, so ist der Kegelschnitt dem durch diese vier Punkte bestimmten vollständigen Viereck eingeschrieben, in welchem dann A und B Diagonalseiten sind.

Ich behaupte nun, wir wären zu demselben Kegelschnitte K gelangt, wenn wir statt von 123 und 345 von zwei beliebigen anderen gegenüberliegenden Seitenflächen des räumlichen Fünfeckes ausgegangen wären.

Denn um für die Kegel, welche durch die Punkte 1,2,3,4,5 hindurchgehen und die Ebene E berühren die Enveloppe der in E liegenden Erzeugenden zu finden, könnte man, wie eine leichte Überlegung zeigt, genau das Verfahren einschlagen, welches uns zu dem Kegelschnitt K geführt hat; dieser ist also die in Rede stehende Einhüllende.

Hiemit sind aber auch schon die beiden Ebenen 123 und 345 ihres besonderen Characters in Bezug auf K entkleidet, und wir haben den Satz:

„Wird ein vollständiges räumliches Fünfeck von einer beliebigen Ebene geschnitten, so sind die Schnittlinien von je zwei gegenüber liegenden Seitenflächen conjugirte Polaren in Bezug auf einen in der Schnittebene gelegenen Kegelschnitt *K*.“

Da nun jeder Seitenfläche die drei durch ihre gegenüberliegende Kante gehenden Seitenflächen gegenüberliegen, so folgt:

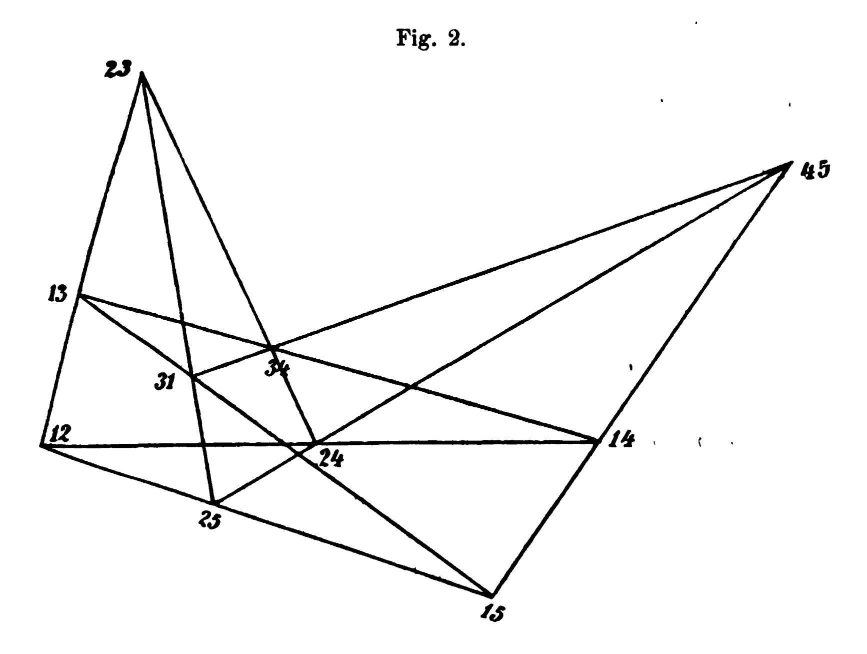
„Die Schnittlinie einer jeden Seitenfläche mit der Ebene *E* ist die Polare des Schnittpunktes der ihr gegenüber liegenden Kante in Bezug auf *K*,“ und ferner:

„Zwei gegenüber liegende Kanten bestimmen auf *E* ein in Bezug auf *K* conjugirtes Punktepaar.“

Die Zahl der so definirten conjugirten Geraden- und Punktepaare beträgt je 15, die Zahl der Pole und Polaren ist 10.

Es dürfte gut sein, eine Figur zu entwerfen.

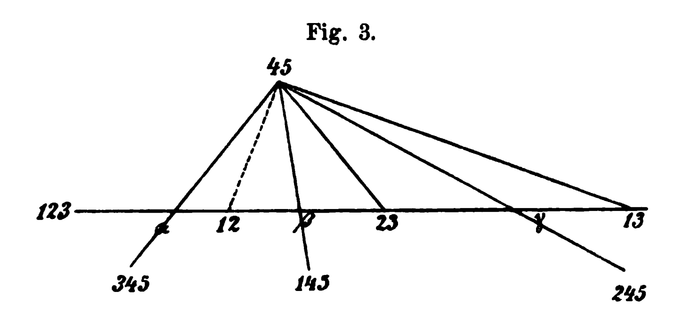
Fig. 2.



Ich greife aus der Figur einen Theil heraus. Auf 123 liegen die Schnittpunkte der Kanten 12, 23, 13 mit der Ebene des Schnittes und deren Polaren 345, 145, 245 gehen durch den Punkt 45. Ich fixire die Schnittpunkte dieser Geraden mit 123, d. i. α, β, γ einerseits und die Verbindungslinie von 45 mit ihren Polen

anderseits, so habe ich in $\begin{Bmatrix}123\\45\end{Bmatrix}$ drei Paare der Involution conjugirter $\begin{Bmatrix}\text{Pole}\\\text{Polaren}\end{Bmatrix}$. Das gibt den Doppelsatz:

Fig. 3.



Es liegen auf der Schnittlinie einer jeden Seitenfläche drei Punktepaare, die in der Figur vorkommen und welche einer Involution angehören, als deren Doppelpunkte die Schnittpunkte auftreten, welche der Kegelschnitt *K* auf der Schnittgeraden bestimmt.

Es gehen durch den Schnittpunkt einer jeden Kante drei Strahlenpaare hindurch, die in der Figur vorkommen u. welche einer Involution angehören, als deren Doppelstrahlen die Tangenten auftreten, welche vom Schnittpunkte der Kante an den Kegelschnitt *K* gelegt werden können.

Man sieht nun schliesslich unmittelbar, dass z. B. 12, 45, α; 23, 45, β; 13, 45, γ sich selbst conjugirte Dreiecke sind. Daraus folgt:

Die Verbindungslinie der Schnittpunkte je zweier gegenüber liegender Kanten mit der Ebene *E* ist die Basis eines sich in Bezug auf *K* selbst conjugirten Dreieckes, welches in der Figur des Schnittes vorkommt.

Wir erhalten im Ganzen fünfzehn solcher Dreiecke.

Über eine neue Art, die Inklination aus den Schwingungen eines Magnetstabes zu bestimmen.

Von **W. Pscheidl,**
Professor am k. k. Staatsgymnasium in Teschen.

(Mit 2 Holzschnitten.)

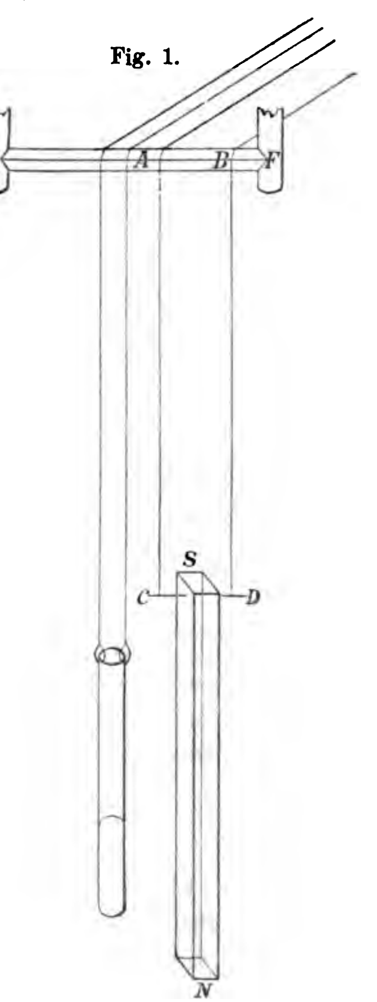


Fig. 1.

Sei *NS* Fig. 1 ein parallelepipedischer, gleichmässig magnetisirter Stahlstab von rechteckigem Querschnitte mit drei sehr feinen Bohrungen, von denen eine genau in der Mitte der einen Seitenfläche des Parallelepipedes und die beiden andern möglichst nahe an den Enden dieser Seitenfläche und von denselben gleich weit abstehend angebracht sind, und zwar so, dass alle drei Bohrungen in einer Ebene liegen, welche man sich senkrecht zu dieser Seitenfläche durch die Axe des Parallelepipedes gelegt denken kann. Durch die eine der Bohrungen an den beiden Enden sei ein dünnes Stückchen Drahtes, etwa aus Neusilber, gesteckt, *CD* Fig. 1, und der Magnetstab mittelst Seidenfäden, *AC* und *BD*, von ungedrehter Seide aufgehängt.

Setzen wir noch voraus, dass *ABDC* im magnetischen Meridiane liegt, und lassen wir den Stab schwingen, so haben wir, weil dann

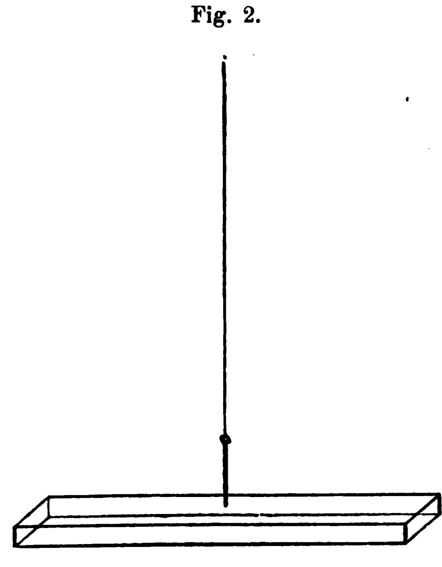
die Schwingungsebene auf dem magnetischen Meridiane senkrecht steht, ein Pendel, das, abgesehen vom Widerstande der Luft, unter dem Einflusse der Schwerkraft und der Verticalcomponente des Erdmagnetismus schwingt.

Von diesem Pendel wird die Schwingungsdauer unter der Voraussetzung unendlich kleiner Ausschläge bestimmt durch die Gleichung

$$t = \pi \sqrt{\frac{K}{Pr + MV}} \quad . \quad 1)$$

wenn, wie in der Figur der Nordpol des Magnetes unten ist, t die Schwingungsdauer, K das Trägheitsmoment des ganzen Pendels, MV das Moment der Verticalcomponente und Pr das Moment der Schwerkraft bezüglich der Axe AB bedeutet.

Fig. 2.



Ist der Südpol unten, so ist unter denselben Voraussetzungen die Schwingungsdauer

$$t_1 = \pi \sqrt{\frac{K}{Pr - MV}} \quad 2)$$

und aus 1) und 2)

$$MV = {}^1/_2 \pi^2 K \left(\frac{1}{t^2} - \frac{1}{t_1^2} \right) \quad 3).$$

Hängt man den Magnetstab an einem langen ungedrehten Seidenfaden so auf, dass die magnetische Axe des Magnetes horizontal ist und die mittlere Bohrung mit der Umdrehungsaxe zusammenfällt, wie Fig. 2 zeigt und lässt man nun den Magnet schwingen, so ist

$$t_{,,} = \pi \sqrt{\frac{K_1}{MT}} \quad 4)$$

für sehr kleine Ausschläge, wenn man von der Torsion des Fadens absieht und $t_{,,}$ die Schwingungsdauer, K_1 das Trägheitsmoment des Stabes bezüglich seiner jetzigen Umdrehungsaxe,

M sowie oben das magnetische Moment des Stabes und T die Horizontalcomponente des Erdmagnetismus bedeutet. Daher ist aus 3) und 4)

$$tgi = \frac{V}{T} = \frac{K\left(\frac{1}{t^2} - \frac{1}{t_,^2}\right)t_{,,}^2}{2K_1} \qquad 5)$$

unter i die Inklination verstanden. Für diese Gleichung sind K, K_1 und t, $t_,$ und $t_{,,}$ zu ermitteln.

K besteht aus zwei Theilen, nämlich aus dem Trägheitsmomente des Magnetes in Bezug auf die Axe AB, Fig. 1, und jenem des Drahtes D in Bezug auf dieselbe Axe (vom Trägheitsmomente der beiden Seidenfäden kann man absehen, da dasselbe in Vergleich zum Trägheitsmomente des Magnetes verschwindend klein ist).

Setzt man $BD = AC = d$, die Entfernungen der beiden äusseren Bohrungen von den zugehörigen Enden des Stabes je $= \delta$, die Länge des Magnetes $= l$, die Breite desselben $= a$ und das Gewicht desselben $= p$ in Gramm, so findet man, die Masse eines Grammes als Einheit angenommen, das Trägheitsmoment des Magnetstabes in Bezug auf die Axe AB:

$$p\left[\frac{l^2}{3} + l(d-\delta) + (d-\delta)^2 + \frac{a^2}{12}\right]$$

und als Trägheitsmoment des Drahtes CD, dessen Gewicht $p_,$ ist, in erster Annäherung $p_,d^2$. Somit ist

$$K = p\left[\frac{l^2}{3} + l(d-\delta) + (d-\delta)^2 + \frac{a^2}{12}\right] + p_,d^2 \qquad 6).$$

Endlich ist

$$K_1 = \frac{p(l^2+a^2)}{12} \qquad 7).$$

Diese Werthe von K und K_1 in 5) eingesetzt, geben

$$tgi = \frac{6\left\{p\left[\frac{l^2}{3} + l(d-\delta) + (d-\delta)^2 + \frac{a^2}{12}\right] + p_1 d^2\right\}\left(\frac{1}{t^2} - \frac{1}{t_1^2}\right)t_{,,}^2}{p(l^2+a^2)} \qquad 7).$$

Nun sind noch t, $t_,$ und $t_{,,}$ durch Beobachtungen zu bestimmen.

Beschreibung des Versuches.

An einem passenden Träger wurde ein Messingstäbchen befestigt, welches auf der Vorderseite eine Kante hatte, *EF* Fig. 1. Über dieses wurden vier Seidenfäden (ungedreht) gelegt, welche ebenfalls am Träger befestigt waren. Zwei dieser Fäden, *AC* und *BD*, waren, wie bereits oben erwähnt wurde, bestimmt, den Magnetstab zu tragen. Die andern zwei Seidenfäden trugen ein Glasröhrchen, das an seinem unteren Ende zugeschmolzen war. In dieses wurde Quecksilber gegossen, bis es sammt dem Quecksilber so viel wog wie der Magnetstab. Auf diese Art hatte man zwei Pendel, die, falls ihre Schwingungszeiten nicht bedeutend verschieden waren, längere Zeit nahezu gleiche Ausschläge machten, wenn sie ursprünglich gleiche erhalten hatten.

Da es, wie aus der Gleichung 7) ersichtlich ist, gleichgiltig ist, was in diesem Falle als Zeiteinheit angenommen wird, so wurde die Schwingungsdauer des Glaspendels bei unendlich kleinen Ausschlägen als Zeiteinheit angenommen.

Vor dem Versuche wurde die Kante *EF* horizontal und in den magnetischen Meridian gestellt. In einiger Entfernung war ein Beobachtungsfernrohr, dessen Axe in die Ebene der vier Fäden der beiden Pendel eingestellt war. Darauf wurden beiden Pendeln gleiche Elongationen ertheilt und durch das Fernrohr die Coïncidenzen beobachtet. Bei dieser Beobachtung ist es gut, sich eines Gehilfen zu bedienen. Der Beobachter markirt diejenigen Schwingungszahlen, bei denen Coïncidenzen stattfinden, durch lautes Aussprechen dieser Zahlen, welche der Gehilfe notirt. Da die Coïncidenzen in den seltensten Fällen genau beim Durchgange der Pendel durch ihre ursprüngliche Ruhelage, sondern grösstentheils vor oder nach einem solchen Durchgange stattfinden, und anderseits wegen der geringen Differenz von t und t, eine um so genauere Auswerthung beider nothwendig ist, so muss sich der Beobachter die Fähigkeit erwerben, die Zeit zwischen einer Coïncidenz und dem derselben nächsten Durchgange durch die ursprüngliche Ruhelage wenigstens bis 0·2 der Schwingungsdauer zu schätzen, und diese Bruchtheile während des Zählens selbst zu notiren. Wurde eine genügende Anzahl von Coïncidenzen beobachtet, so wurden die Schwingungszahlen, bei denen

Coïncidenzen stattgefunden haben, sammt den zugehörigen Bruchtheilen zusammen gestellt und in das Beobachtungsprotokoll eingetragen.

War jetzt der Nordpol unten, so wird der Magnet mit dem Südpol abwärts aufgehängt, und abermals wieder die Coïncidenzen beobachtet und eingetragen. Aus den ersteren wird, wie an einem Beispiele gezeigt werden soll, t, und aus letzteren t_r bestimmt.

Am 2. Juni l. J. zwischen 9 und 10 Uhr Vormittags wurde im ehemaligen Turnsaale des k. k. Staatsgymnasiums in Teschen, in einem Kellerraume von 19 Met. Länge und $7\frac{1}{2}$ Met. Breite eine solche Beobachtung angestellt. Der Apparat mit den beiden Pendeln befand sich nahezu in der Mitte dieses Raumes. Gezählt wurden die Schwingungen des rascher schwingenden Magnetpendels angefangen von der ersten beobachteten Coïncidenz, welche mit 0 bezeichnet wurde.

Als der Nordpol unten war, wurden Coïncidenzen beobachtet bei

0 73·6 147·1 220·5 294.

Diese Zahlen wurden addirt und ihre Summe 735·2 wurde durch 10 dividirt, da die erste, 0 ausgenommen, einen Zeitraum von einer, die zweite einen Zeitraum von zwei Coïncidenzen u. s. w. umfasst, und somit ihre Summen gerade die Zeit angibt, innerhalb welcher zehn Coïncidenzen stattgefunden haben.

Daraus ergibt sich, dass, während das Magnetpendel 73·52 Schwingungen vollführte, das Glaspendel 72·52 Schwingungen gemacht haben musste. Also war, die Schwingungsdauer des Glaspendels als Einheit angenommen, $t = \frac{72\cdot52}{73\cdot52}$.

Bemerkt soll noch werden, dass, da beide Pendel ursprünglich gleiche Elongationen erhielten und auch sehr nahe ein gleiches Decrement hatten, es nicht nöthig ist, beide Schwingungszeiten auf unendlich kleine Ausschläge zu reduziren, weil ihr Verhältniss, das ja hier nur in Betracht kommt, für gleiche, also auch für unendlich kleine Ausschläge, constant bleibt.

Als der Südpol unten war, wurden Coïncidenzen beobachtet bei

0 75·4 150·5 226 301·4 376·9.

Aus diesen wurde auf dieselbe Weise wie oben $t_{,} = \frac{74 \cdot 35}{75 \cdot 35}$ berechnet.

Darauf wurde die Länge der Fäden $AC = BD = d =$ 572·6 Mm., Fig. 1, gemessen, der Magnet abgenommen und in der durch Fig. 2 angedeuteten Weise mittelst eines ungedrehten Seidenfadens aufgehängt.

Die Aufhängevorrichtung war sehr einfach. Einer Nähnadel, welche noch knapp durch die mittlere Bohrung des Magnetstabes hindurchging, wurde ungefähr gegen die Spitze zu ein Drittel abgebrochen, und an dem Ende, an welchem der Bruch stattfand, ein kleines Kügelchen angeschmolzen. Nun wurde diese Nadel durch die mittlere Bohrung des Magnetstabes durchgeschoben und an dem Öhre derselben der Faden befestigt.

Darauf wurden sowohl der Magnetstab als auch das Glaspendel in Schwingungen versetzt und deren Schwingungszeiten verglichen. Aus fünfzig Schwingungen des Magnetstabes wurde $t_{,,} = 8{\cdot}04$, die Schwingungsdauer des Glaspendels für unendlich kleine Ausschläge als Einheit angenommen, gefunden.

Da das Gewicht des Magnetstabes, $p = 16{\cdot}31$ Grm., dessen Länge, $l = 252$ Mm-, $\delta = 0{\cdot}5$ Mm., $a = 2{\cdot}6$ Mm. und $p_{,}$ das Gewicht des Drahtes CD Fig. 1, $= 0{\cdot}023$ Grm. vorher bestimmt worden waren, so waren nun alle Daten vorhanden, um mit Hilfe der Gleichung 7) tgi und somit auch i zu bestimmen.

Nach der Substitution der angeführten Werthe in Gleichung 7) wurde

$$tgi = 2{\cdot}07272$$

gefunden, aus dem sich $i = 64° \; 14' \; 40''$ ergab.

Die Substitution der einzelnen Werthe in Gleichung 7) ist allerdings etwas umständlich. Würde man aber bei allen Versuchen an beiden Pendeln die Längen der Fäden unverändert lassen, so könnte man sich den Quotienten $\frac{K}{2K}$ ein- für allemal berechnen, und wäre bei jeder neuen Bestimmung der Inklination blos dieser Quotient mit dem aus der Beobachtung ermittelten Factor $\left(\frac{1}{t^2} - \frac{1}{t_{,}^2}\right) t_{,,}^2$ zu multipliziren.

Über die specifische Zähigkeit der Flüssigkeiten und ihre Beziehung zur chemischen Constitution.

II. Abhandlung.

Von Dr. **Richard Přibram** und Dr. **Al. Handl,**
Professoren an der Universität in Czernowitz.

(Mit 3 Tafeln.)

Die vorliegende Arbeit bildet eine Fortsetzung der im LXXVIII. Bande (Juni-Heft 1878) der Sitzungsberichte der k. Akademie der Wissenschaften mitgetheilten Untersuchungen.

Wir haben in dieser Abhandlung erwähnt, dass der daselbst beschriebene Apparat nicht zur Untersuchung solcher Flüssigkeiten verwendet werden kann, deren Cohäsion von ihrer Adhäsion zum Glase bedeutend übertroffen wird, weil solche Flüssigkeiten in dem weiteren Theile des horizontalen Beobachtungsrohres zerfliessen. — Wir haben damals ein vorläufiges Auskunftsmittel darin gefunden, dass wir unseren Apparat einfach aus der wagrechten Stellung in eine aufrechte brachten. Allein dadurch wurden die Beobachtungen bedeutend umständlicher und konnten nicht leicht bei mehreren Temperaturen wiederholt werden.

Der Wunsch, den Apparat für alle Flüssigkeiten gleichmässig verwendbar zu machen, veranlasste uns, denselben in sehr einfacher Weise derart umzugestalten, dass wir nunmehr statt des geraden, mit zwei weiteren Ansätzen versehenen Capillarrohres, ein in der Mitte U-förmig gebogenes verwenden, wie dies Fig. 1 zeigt. — Mittelst eines Korkes ist dasselbe sammt einem Thermometer und einem Zuflussrohre für den die Temperatur regulirenden Wasserstrom in ein aufrecht stehendes weiteres Glasrohr eingesetzt, an dessen unterem Ende sich ein Abflussrohr für das Wasser befindet. Die übrigen Bestandtheile des Apparates sind im Wesentlichen dieselben geblieben wie früher; nur der Druck des Wassers wird jetzt durch die in den Sitzungsberichten der

Akademie, Band LXXVIII, October-Heft 1878, beschriebene und in der Zeichnung ersichtliche Vorrichtung constant erhalten.

Dadurch ist der ganze Apparat noch etwas vereinfacht und der Beobachter der Mühe überhoben, der Druckregulirung eine besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Wenn nun die zu untersuchende Flüssigkeit abwechselnd in einer und der anderen Richtung durch das Capillarrohr getrieben wird, so bleibt streng genommen der Druck nicht ganz constant, weil die Flüssigkeitsoberflächen in beiden Schenkeln nicht gleich hoch stehen, sondern einen (noch dazu veränderlichen) Höhenunterschied besitzen.

Wir haben uns aber überzeugt, dass dadurch die Beobachtungsergebnisse in keinerlei Weise beeinflusst werden. Theoretisch genommen, wäre das arithmetische Mittel aus den Durchgangszeiten nach entgegengesetzten Richtungen stets der wahre, von dem Einfluss jener Höhenunterschiede befreite Werth der dem angewandten Wasserdrucke entsprechenden Durchflusszeit; in Wirklichkeit ist aber der Einfluss jener kleinen Höhenänderungen stets so gering, dass er unter den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern bleibt und dass die Durchflusszeiten nach beiden Richtungen meist genau übereinstimmend gefunden wurden.

Der Umstand, dass bei der neuen Anordnung das als Wasserbad dienende Glasrohr auf die Hälfte seiner früheren Länge verkürzt werden konnte, macht es leichter, die Temperatur constant zu erhalten. Die Beobachtung der Zeitdauer geschah im Anfang mittelst eines Secundenpendels von Edelmann, später mittelst einer guten Uhr mit Secundenpendel, welches letztere mit Hilfe eines galvanischen Stromes den Zeiger einer elektrischen Uhr in Bewegung setzt.

Dieser Strom wird mittelst einer einfachen Contactvorrichtung geschlossen, wenn die Flüssigkeit die eine Marke des Beobachtungsrohres passirt und beim Passiren der nächsten Marke wieder geöffnet, so dass man die Durchflusszeit unmittelbar an der Uhr ablesen, d. h. durch Subtraction zweier Ablesungen erhalten kann. Im Laufe der Arbeit wurde der bis dahin angewendete Apparat, den wir im Folgenden als Apparat II bezeichnen wollen, durch einen Zufall beschädigt, und desshalb ein neuer, von gleicher Form (Apparat III) angefertigt.

Für den Apparat II ergab sich im Mittel aus zwölf Beobachtungen, deren extremste Werthe 122 und 126 Secunden bei 18·2° und 19·2° waren, die Durchflusszeit des Wassers bei 18·73° C. zu 123·81 Secunden.

Der Factor $1+\alpha t+\beta t^2$ aus der Poiseuille'schen Formel für die Änderung der Durchflusszeit des Wassers mit der Temperatur nimmt für $t = 18·73$ den Werth $f = 1·7083$ an, und daraus ergibt sich für die Durchflusszeit des Wassers bei 0° der Werth 211·5.

Ist dann S die in Secunden ausgedrückte Durchflusszeit einer anderen Flüssigkeit bei $t°$, so ist deren specifische Zähigkeit bei derselben Temperatur in Bezug auf gleiche Volumina:

$$Z = \frac{100 \,.\, S}{211·5}$$

und die specifische Zähigkeit für äquivalente Mengen:

$$Z_m = Z \frac{m}{18\,d},$$

wenn m das Moleculargewicht und d die Dichte der betreffenden Flüssigkeit bedeutet.

Im Apparate III war im Mittel aus dreissig Beobachtungen, die nach derselben Methode auf 0° reducirte Durchflusszeit des Wassers gleich 100·149 Secunden, so dass man bis zu Durchflusszeiten von 500 Secunden die beobachteten und die specifischen Durchflusszeiten für gleiche Volumina einander gleich hat.

Es wäre zwar den strengeren theoretischen Anforderungen entsprechender, bei der Berechnung der specifischen Durchflusszeit äquivalenter Mengen nach der Formel

$$Z_m = \frac{Z \,.\, m}{18\,d}$$

auch für die Dichte der untersuchten Substanz den der jeweiligen Temperatur t entsprechenden Werth einzusetzen und es hat dies keine Schwierigkeit, sobald man die Ausdehnungsverhältnisse dieser Substanz mit steigender Temperatur überhaupt kennt.

Ist nach der üblichen Ausdrucksweise

v_t das Volumen der Substanz bei t^0

v_0 das bei 0° und kennt man die Werthe der Coëfficienten α, β, γ in der Formel:

$$v_t = v_0 \{1+\alpha t+\beta t^2+\gamma t^3\},$$

so ist auch

$$d_t = \frac{d_0}{1+\alpha t+\beta t^2+\gamma t^3}$$

und daher richtiger für das obige Z_m der Werth:

$$\frac{Z.m}{18\,d_0}(1+\alpha t+\beta t^2+\gamma t^3)$$

einzusetzen.

Man sieht, die Durchflusszeiten äquivalenter Mengen ergeben sich in höheren Temperaturen bei Berücksichtigung der Ausdehnung der Flüssigkeiten durch die Wärme stets grösser, als wenn man dieselbe nicht mit in Rechnung zieht; die Verminderung der Durchflusszeit mit dem Steigen der Temperatur wird dadurch geringer, die Linien, welche die Änderungen der Durchflusszeiten äquivalenter Mengen bei verschiedenen Temperaturen darstellen, werden flacher.

Da für mehrere der von uns untersuchten Flüssigkeiten die Ausdehnungsverhältnisse aus den Untersuchungen von Kopp und Pierre bekannt sind, so führten wir probeweise bei einigen derselben die vorhin angedeutete Berechnung durch, um zu erfahren, welchen Zahlenwerth die dadurch bedingten Veränderungen der Zähigkeit besitzen, und haben dabei gefunden, dass die Berücksichtigung der Ausdehnung durch die Wärme keine wesentlichen Unterschiede in den Zähigkeitsverhältnissen herbeiführt. Als Belege dafür mögen folgende Zahlen dienen, wobei wir mit Weglassung des Factors $\frac{m}{18\,d_0}$ nur die Werthe Z und $Z' = Z\,(1+\alpha t+\beta t^2+\gamma t^3)$ geben:

		0°	10°	20°	30°	40°	50°
Äthyläther ..	Z =	15·8	14·5	13·1	11·7	—	—
	Z' =	15·8	14·7	13·5	12·3	—	—
Chloroform ..	Z =	—	61	53	46	40	35
	Z' =	—	61·7	54·3	47·7	42·0	37·2
Benzol......	Z =	—	42·4	36·5	31·5	27·8	24·4
	Z' =	—	42·9	37·4	32·7	29·2	25·9

Wir glauben daher im Folgenden von der durch die Ausdehnung der Flüssigkeiten bei den verschiedenen Temperaturen bedingten sehr geringen Änderung absehen und die Dichte als bei allen Temperaturen constant annehmen zu können.

II.

Wir lassen zunächst die neuen Beobachtungsresultate folgen, welche sich an die bereits in unserer ersten Abhandlung mitgetheilten anschliessen.

Chloroform $CHCl_3$.

$m = 119\cdot5.$

Bereits in unserer ersten Abhandlung haben wir nach einer Beobachtung im Apparate I bei verticaler Stellung desselben die specifische Zähigkeit zu 32·9 für die Volumeinheit bei der Temperatur 14·8° angegeben. Dasselbe Präparat wurde im Apparate III bei mehreren Temperaturen untersucht und ergab:

t^0	$S = Z$
10·1	36
16·1	34
21·0	32
26·8	30
31·4	29
37·6	27·5
40·9	26
44·7	26
50·7	24
55·9	23·5

Daraus ergibt sich durch graphische Interpolation die specifische Zähigkeit:

t^0	für gleiche Volumina	für äquival. Mengen
10	36	158
15	34	149
20	32	140
25	30·5	133
30	29	127
35	27·5	120
40	26	114

t^0	für gleiche Volumina	für äquival. Mengen
45	25	109
50	24	105
55	23·5	103

Die frühere Beobachtung stimmt somit mit der jetzigen auf 1·1 Secunden überein.

Chlorkohlenstoff CCl_4

$m = 154$

Wir hatten diese Substanz durch Reinigung eines von Kahlbaum in Berlin bezogenen Präparates gewonnen und aus den in unserer ersten Abhandlung angegebenen Gründen zunächst bei verticaler Stellung des Apparates I und nur bei einer Temperatur untersucht. Für 15° fanden wir die specifische Durchflusszeit zu 57·5 Secunden. [1]

Eine neuerliche Beobachtung im Apparate II bei mehreren Temperaturen ergab:

t^0	S	Z
2·5	148·6	70·3
7·2	133·5	63·1
15·4	119·5	56·5
15·8	118·0	55·8
23·4	105·5	49·9
27·6	99·5	47·0
34·2	91·5	43·3
35·4	89·0	42·1
41·0	84·0	39·7
47·0	77·0	36·4
49·5	75·0	35·5

Daraus erhält man durch graphische Interpolation die specifische Zähigkeit:

[1] In unserer ersten Abhandlung ist ein Druckfehler übersehen worden; es muss Seite 32, Zeile 5 von unten heissen 57·5 Secunden statt 75·5 Secunden.

t^0	für gleiche Volumina	für äquival. Mengen
0	74	392
5	66	350
10	61	323
15	57	302
20	53	281
25	49	260
30	46	244
35	43	228
40	40	212
45	37	196
50	35	186

Die im verticalen Rohre für 15° gefundene Zahl stimmt somit mit der im Apparate II für diese Temperatur erhaltenen vollständig überein.

Aus Gründen, deren Erörterung vorläufig nicht zur Sache gehört, waren Zweifel über die Richtigkeit dieser Zahl aufgetaucht und dies veranlasste uns, da bei einem käuflichen Präparate, dessen Darstellungsweise uns nicht bekannt war, die Möglichkeit einer Verunreinigung immerhin nicht ausgeschlossen schien, die Beobachtung an einem neuen Präparate zu wiederholen.

Dasselbe wurde von uns nach der Methode von Regnault[1] aus reinem Chloroform durch Einwirkung von Chlor im directen Sonnenlichte dargestellt. Nachdem die erhaltene Flüssigkeit destillirt, zur Entfernung von freiem Chlor mit Quecksilber geschüttelt, wiederholt gewaschen, entwässert und durch fractionirte Destillation gereinigt war, zeigte sie einen Siedepunkt von 76° ($B_0 = 729$), $d_0 = 1 \cdot 6317$.

Die Beobachtungen ergaben im Apparate III:

t_0	$S = Z$
10	65
16·4	58·5
19·6	56
25·6	51·5

[1] Annales d. Chim. et Phys. (2), T. 71, p. 377.

t_0	$S = Z$
30·6	48
35·4	44·5
39·9	42
45·9	39
48·7	37·5
55·7	35

Leitet man daraus durch graphische Interpolation die specifische Durchflusszeit ab, so hat man:

t^0	für gleiche Volumina	für äquival. Mengen
10	65	341
15	60	315
20	56	294
25	52	273
30	48	252
35	45	236
40	42	220
45	39	204
50	37	194
55	35	184

Diese Zahlen sind allerdings durchaus um 4 bis 2 Secunden grösser, als die mit dem anderen Präparate gefundenen, allein im Wesentlichen drücken sie dasselbe aus und bestätigen die Richtigkeit der ersten Beobachtung.

Trichlornitromethan (Chlorpikrin) CCl_3NO_2.

$$m = 164 \cdot 5$$

Zu den Versuchen wurde dasselbe Präparat benützt, welches wir bereits in unserer ersten Abhandlung erwähnten, und welches nach dem Verfahren von Hofmann [1] dargestellt war.

Die früheren Beobachtungen im horizontalen Rohr hatten für

$$15° \quad S = 202 \text{ und } Z = 67 \cdot 1$$

ergeben.

---

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 139, p. 111.

Wir hatten uns damals nur auf die Feststellung der Durchflusszeit für eine Temperatur beschränkt, da es nur auf den Vergleich mit den ebenfalls blos bei einer Temperatur beobachteten wei Substanzen Chloroform und Chlorkohlenstoff ankam.

Bei neuerlichen Untersuchungen im Apparate II fanden wir:

t^0	S	Z
1·9	181	85·6
11·7	158	74·7
15·0	151	71·4
21·8	137	64·8
24·8	131	61·9
35·2	113	53·4
42·8	103	48·7
51·1	95	44·9

Durch graphische Interpolation erhält man die specifische Zähigkeit:

t^0	für gleiche Volumina	für äquival. Mengen
0	88	478
5	82	445
10	76	413
15	71	385
20	66	358
25	61	331
30	57	309
35	53	288
40	50	271
45	47	255
50	45	244

Wie man sieht, zeigt die neue Beobachtung bei 15° gegen die frühere eine Differenz von +4 Secunden für gleiche Volumina.

Bromäthyl C_2H_5Br.

$m = 109$

In einen mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben wurden auf je 40 Theile amorphen Phosphors, 160 Theile abso-

luter Alkohol gebracht und dann allmälig Brom (100 Theile) zugefügt und im Übrigen nach Personne[1] verfahren. Das gereinigte Präparat destillirte bei 38° ($B_0 = 738$ Mm.).

$$d_0 = 1\cdot4833$$

$$\frac{m}{18\,d_0} = 4\cdot08249$$

Beobachtet wurde im Apparate II:

t^0	S	Z
1·7	56	26·5
7·1	53	25·1
13·0	49	23·2
15·6	48	22·7
20·4	45	21·3
24·2	44	20·8
29·6	42	19·9

Daraus folgt durch graphische Interpolation:

t^0	für gleiche Volumina	für äquival. Mengen
0	27	110
5	25·5	104
10	24	98
15	22·5	92
20	21	86
25	20	82
30	19·5	80

Jodäthyl C_2H_5J

$m = 156.$

Dasselbe wurde nach dem Marchand-Lautemann'schen[2] Verfahren dargestellt. In einen mit einem aufsteigenden Kühler verbundenen Kolben, welcher auf 100 Theile Jod 80—90 Theile absoluten Alkohol enthielt, wurden allmälig 10 Theile mit Alkohol gewaschenen Phosphors eingetragen. Nach Beendigung

---

[1] Personne, Compt. rend. 52, p. 468.

[2] Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 118, p. 241.

der Reaction wurde das erhaltene Product mit Jod behandelt, mit Wasser gefällt, mit Kali zur Entfernung des Jodüberschusses geschüttelt, gewaschen, getrocknet und wiederholt fractionirt.

Das reine Präparat destillirte bei 71·5° ($B_0 = 741$ Mm.).

$$d_0 = 1\cdot9804,$$

$$\frac{m}{18\,d} = 4\cdot37622.$$

Beobachtet wurde im Apparate II:

t^0	S	Z
1·4	84	39·7
11·1	76	35·9
14·6	73	34·5
22·8	66	31·2
25·6	64	30·3
30·9	62	29·3
35·6	58	27·4
40·7	56	26·5
45·7	54	25·5
50·1	52	24·6

Durch graphische Interpolation erhält man die specifische Durchflusszeit:

t^0	für gleiche Volumina	für äquival. Mengen
0	40	175
5	38	166
10	36	157
15	34	149
20	32	140
25	30	131
30	29	127
35	28	122
40	27	118
45	26	113
50	25	109

Isobutylchlorür $(CH_3)_2CH—CH_2Cl$.

$m = 92 \cdot 5$.

Nach Wurtz[1] dargestellt aus reinem Gährungsbutylalkohol durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid. Nach Beendigung der Reaction und 24stündigem Stehen wurde das Gemenge destillirt, die unter 100° übergegangene Flüssigkeit mit Wasser wiederholt gewaschen, dann getrocknet und rectificirt, wobei schliesslich ein Product erhalten wurde, das bei 67° destillirte. ($B_0 = 733$.)

$$d_0 = 0 \cdot 8904.$$

$$\frac{m}{18\, d_0} = 5 \cdot 7716.$$

Beobachtet wurde im Apparate III:

t^0	$S = Z$
11·6	29·5
22·2	25·5
32·0	23
40·5	21
45·7	20
50·7	19
55·5	17

Daraus erhält man durch graphische Interpolation:

t^0	für gleiche Volumina	für äquival. Mengen
10	30	173
15	28	162
20	26·5	153
25	25	144
30	23·5	136
35	22·5	130
40	21	121
45	20	115
50	19	110
55	17·5	101

[1] Ann. Chem. et Pharm. Bd. 93, p. 113.

Isobutylbromür $(CH_3)_2-CH-CH_2Br$.

$m = 137$

Dargestellt nach Wurtz [1] durch Einwirkung von Brom und Phosphor auf Isobutylalkohol.

Nachdem das Präparat gereinigt und rectificirt worden war, destillirte dasselbe bei 89° ($B_0 = 731$ Mm.)

$$d_0 = 1\cdot28846$$

$$\frac{m}{18\,d_0} = 5\cdot90712.$$

Beobachtet wurde im Apparate II:

t^0	S	Z
1·7	94	44·4
4·5	90	42·6
10·4	83	39·3
14·8	78	36·9
20·6	73	34·5
28·0	67·5	31·9
34·4	62·5	29·6
40·0	59	27·9
43·9	56	26·5
48·7	54·5	25·8

Durch graphische Interpolation findet man die specifische Durchflusszeit:

t^0	für gleiche Volumina	für äquival. Mengen
0	46	272
5	42	248
10	39	230
15	36·5	216
20	34·5	204
25	32·5	192
30	31	183
35	29·5	174
40	28	165
45	26·5	157
50	25·5	151

[1] Wurtz, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 93, p. 114.

Isobutyljodür $(CH_3)_2$—CH—CH_2J

$m = 184$

Behufs Darstellung wurde 1 Theil Isobutylalkohol mit 1·5 Theile Jod versetzt und zu der in einem kalt gehaltenen Kolben befindlichen Flüssigkeit nach und nach 0·15 Theile Phosphor zugefügt. Nachdem die erste Reaction vorüber war, wurde die Einwirkung des Jodphosphor auf den Butylalkohol durch Erwärmen vervollständigt. Die weitere Behandlung erfolgte genau nach der Angabe von Wurtz[1] und das schliesslich erhaltene reine Product destillirte bei 118° ($B_0 = 731$)

$$d_0 = 1 \cdot 6358$$

$$\frac{m}{18 . d_0} = 6 \cdot 24907.$$

Beobachtet wurden im Apparate II:

t^0	S	Z
6·1	125	59·1
12·1	113	53·4
14·4	110	52·0
20·8	101	47·8
24·6	97	45·9
31·6	89	42·1
35·8	85	40·2
40·5	80	37·8
46·3	76	35·9
54·3	70	33·1

Durch graphische Interpolation erhält man die specifische Durchflusszeit:

t^0	für gleiche Volumina	für äquival. Mengen
0	65	406
5	60	375
10	55·5	346
15	51·5	322

[1] Wurtz, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 93, p. 115.

t^0	für gleiche Volumina	für äquival. Mengen
20	48	300
25	45·5	284
30	43	269
35	40·5	253
40	38	238
45	36	225
50	34·5	216

Im Apparate III wurden einige Beobachtungen an derselben Substanz gemacht und ergaben:

$$t = 53{\cdot}5^\circ C,\quad 51{\cdot}5,\quad 45{\cdot}9,\quad 36{\cdot}0,$$
$$S = \quad 34 \qquad 34 \qquad 37 \qquad 40{\cdot}5$$

was mit den obigen Zahlen ganz gut übereinstimmt.

Isoamylchlorür $(CH_3)_2\,CH\,.\,CH_2\,CH_2\,Cl.$

$$m = 106{\cdot}5.$$

Trockenes Salzsäuregas wurde in den auf 110° erhitzten reinen Gährungsamylalkohol anhaltend eingeleitet, dann die gesättigte Flüssigkeit noch zur Vervollständigung der Reaction im zugeschmolzenen Rohre auf 110° erhitzt und schliesslich die Flüssigkeit destillirt, gewaschen, entwässert und durch Fractionirung gereinigt.

Das Präparat destillirte bei 99—101° ($B^0 = 738$ Mm.).

$$d_0 = 0{\cdot}8900$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 6{\cdot}6483.$$

Beobachtet wurde im Apparate III:

t^0	$S = Z$
15·4	32·5
19·6	30·5
26·6	28·5
33·0	27
35·9	26
40·9	25
45·0	24·5

t^0	$S = Z$
49·1	22
49·5	23
50·7	22
54·3	22

Daraus folgt durch graphische Interpolation die specifische Zähigkeit:

t^0	für gleiche Volumina	für äquival. Mengen
10	35	233
15	32·5	216
20	30	199
25	29	193
30	27·5	183
35	26	173
40	25	166
45	23·5	156
50	22	146
55	21	140

Isoamyljodür $(CH_3)_2\,CH\,.\,CH_2CH_2\,J$.

$m = 198.$

Aus reinem Gährungsamylalkohol mit Jod und Phosphor gewonnen. Die Reinigung erfolgte in der üblichen Weise.

Das erhaltene Präparat destillirte bei 145—146. ($B_0 = 737$).

$$d_0 = 1\cdot5159$$

$$\frac{m}{18\,.\,d_0} = 7\cdot2564.$$

Beobachtet wurde im Apparate III:

t^0	$S = Z$
11·1	67
16·0	61
20·4	58
24·6	55
30·2	51
33·6	49
37·0	47

t^0	$S = Z$
39·3	46
44·3	43
50·1	40
54·1	39

Daraus folgt durch graphische Interpolation die specifische Zähigkeit:

t^0	für gleiche Volumina	für äquival. Mengen
10	67	486
15	62	450
20	58	421
25	55	399
30	51	370
35	48	348
40	45	327
45	43	312
50	40	290
55	39	283

Normalpropylalkohol. $CH_3 . CH_2 . CH_2OH$.

$$m = 60.$$

Als Ausgangspunkt für die Darstellung diente das reine Jodpropyl, dessen Gewinnungsweise bereits in unserer ersten Abhandlung, p. 36, angegeben ist. Dasselbe wurde zunächst in der von Linnemann[1] angegebenen Weise mit benzoësaurem Silber in benzoësauren Propyläther übergeführt und aus diesem, nachdem derselbe sorgfältig gereinigt war, durch Verseifen mit Ätzkali der normale Alkohol gewonnen.

Das Präparat destillirte bei 96°. ($B_0 = 735$ Mm.)

$$d_0 = 0 \cdot 8306$$

$$\frac{m}{18 . d_0} = 4 \cdot 01336$$

Beobachtet wurde im Apparate II:

[1] Linnemann, „Über die Darstellung der Fettalkohole“. Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 161, p. 29.

t	*S*	*Z*
13·75	325	153·7
20·6	273	129·1
24	250	118·2
28·2	223	105·4
33·2	197	93·1
40·65	166	78·5
44·5	151·5	71·6
46·7	143	67·6
51·7	130	61·5

Daraus erhält man durch graphische Interpolation:

t	für gleiche Volumina	für äquival. Mengen
15°	149	598
20	131	526
25	115	462
30	100	401
35	89	357
40	79	317
45	70	281
50	63	253

Äthyläther. $(C_2H_5)_2O$.

$m = 74$.

Der von Kahlbaum in Berlin bezogene Äthyläther wurde wiederholt mit kleinen Portionen Wasser geschüttelt, bis das Waschwasser keine Jodoformreaction mehr zeigte, mit Chlorcalcium getrocknet, abdestillirt, dann mit Natrium behandelt bis keine Wasserstoffentwicklung mehr bemerkbar war und hierauf über Natrium aus dem Wasserbade bei 34·4° destillirt. ($B_0 = 744$.)

$d_0 = 0{\cdot}7372$.

Beobachtet wurde im Apparate II:

t^0	*S*	*Z*
1·7	33	15·6
10·9	30	14·2
14·8	29	13·7
25·8	26	12·3

Die graphische Darstellung dieser Beobachtungen gibt eine gerade Linie, welcher die Gleichung

$$Z_t = 15\cdot83 - 0\cdot137t$$

entspricht, und aus dieser resultirt die specifische Zähigkeit:

bei t^0	für gleiche Volumina	für äquival. Mengen
0	15·8	88·1
5	15·1	84·2
10	14·5	80·9
15	13·8	77·0
20	13·1	73·1
25	12·4	69·2
30	11·7	65·2

Rellstab[1] gibt den Siedepunkt des von ihm untersuchten Äthers zu 34·45 (bei $B_0 = 745$), die Dichte bei 20° gegen Wasser bei 20° zu 0·7166 an.

Die von Rellstab gefundenen specifischen Durchflusszeiten für gleiche Volumina weichen in doppelter Beziehung von den Ergebnissen unserer Messungen ab; sie sind erheblich grösser und sie nehmen mit steigenden Temperaturen viel weniger ab.

Wir haben bei	10°	30°	Differenz
	14·5	11·7	2·8
Rellstab	19·3	18·9	0·4

Unsere Beobachtungen differiren somit von denen Rellstab's

bei	10°	30°
um	4·8	6·2

Da nach Poiseuille[2] Mischungen von Wasser und Äther erheblich langsamer fliessen als Äther und selbst Wasser allein, so ist die von Rellstab beobachtete grössere Durchflusszeit aus der grösseren Dichte, beziehungsweise dadurch erklärlich, dass sein Präparat nicht vollkommen wasserfrei gewesen sein dürfte. Die grössere Unempfindlichkeit für die Temperaturänderungen hingegen entzieht sich der Discussion.

[1] Über Transpiration homologer Flüssigkeiten. Inaugural-Dissertation Bonn 1868, p. 20.

[2] Annales de Chim. et de Phys. III Sér., T. 21, p. 104.

Methylacetat CH_3COOCH_3.

$m = 74$.

Dargestellt durch Destillation eines Gemenges von Methylalkohol, Kaliumacetat und Schwefelsäure. Das Destillat wurde zunächst mit verdünnter Kalilauge, dann mit Wasser gewaschen, und hierauf nach dem Vorschlage Berthelot's [1] wiederholt mit gesättigter Kochsalzlösung geschüttelt, abermals gewaschen und längere Zeit über calcinirter Pottasche stehen gelassen. Nach sorgfältiger Fractionirung resultirte ein Präparat, das bei 55—56° destillirte. ($B_0 = 735$.)

$$d_0 = 0\cdot9521$$

$$\frac{m}{18d_0} = 4\cdot3180$$

Die Beobachtungen im Apparate III ergaben:

t^0	$S = Z$
9·8	26
16·6	24
28·6	21
34·6	19
41·8	18
44·6	18
49·9	17

Daraus findet man durch graphische Interpolation die specifische Zähigkeit:

t^0	für gleiche Volumina	für äquival. Mengen
10	26	112
15	24·5	106
20	23	99
25	21·5	92
30	20	86
35	19	82
40	18	78
45	17·5	75
50	17	73

[1] Berthelot, Annales de Chim. et Phys. 3. Sér., T. 65, p. 398.

Dieser Äther wurde auch von Rellstab und von Guerout untersucht.

Ersterer fand den Siedepunkt 56—57 ($B_0 = 762$)

$$d_{20} = 0\cdot9053 \text{ gegen Wasser von } 20°$$

und die specifische Durchflusszeit

t^0	für gleiche Volumina	für äquival. Mengen
10	26·3	120
15	25·0	114
20	23·8	108
25	22·6	103
30	21·4	97
35	20·1	91
40	18·9	86
45	17·6	80
50	16·4	74

Aus Guerout's Beobachtungen ergibt sich die specifische Zähigkeit bei 15° zu 25·3, während Rellstab sie zu 25·0 angibt und wir dieselbe = 24·5 fanden.

Normalpropylformiat $HCOO(CH_3CH_2.CH_2)$

$$m = 88$$

wurde durch Erhitzen von Gährungspropylalkohol mit trockenem, ameisensaurem Kali und Schwefelsäure dargestellt.

Das entsprechend gereinigte Präparat destillirte bei 80—81°. ($B_0 = 731$.)

$$d_0 = 0\cdot9261$$

$$\frac{m}{18d_0} = 5\cdot2788$$

Die Beobachtungen im Apparate III ergaben:

t^0	$S = Z$
11·1	33
17·0	30
24·4	28
31·2	26
35·2	25

t^0	$S = Z$
40·0	23
44·3	22
49·3	21·5
56·4	20

Daraus ergibt sich durch graphische Interpolation:

t^0	für gleiche Volumina	für äquival. Mengen
10	33·5	176
15	31	164
20	29	153
25	27·5	145
30	26	137
35	24·5	129
40	23	121
45	22	116
50	21	111
55	20	106

Normalpropylacetat $CH_3COO(CH_3CH_2 . CH_2)$

$$m = 102$$

durch Destillation von Gährungspropylalkohol mit Kaliumacetat und Schwefelsäure gewonnen. Das gereinigte und wiederholt rectificirte Präparat destillirte bei 101° ($B_0 = 736$)

$$d_0 = 1 \cdot 0605$$

$$\frac{m}{18 d_0} = 5 \cdot 3434$$

Die Beobachtungen im Apparate II ergaben:

t^0	S	Z
1·1	86	40·7
8·7	80	37·8
14·0	74	35·0
24·8	65	30·7
30·8	60	28·4
35·2	56·5	26·7
41·9	54	25·5
49·6	48	22·7

Durch graphische Interpolation erhält man die specifische Zähigkeit:

t^0	für gleiche Volumina	für äquival. Mengen
0	41	219
5	39	208
10	37	198
15	35	187
20	33	176
25	31	166
30	29	155
35	27	144
40	25	134
45	23	123
50	22	118

Isobutylformiat $HCOO[(CH_3)_2 . CH . CH_2]$

$$m = 102$$

wurde durch Destillation von reinem Gährungsbutylalkohol mit ameisensaurem Kalium und Schwefelsäure gewonnen.

Das gereinigte Präparat destillirte bei 96·5. ($B_0 = 734.$)

$$d_0 = 0\cdot8952$$

$$\frac{m}{18d_0} = 6\cdot3304$$

Die Beobachtungen im Apparate III ergaben:

t	$S = Z$
10·1	44
13·0	42
16·6	40
21·0	37·5
29·2	33·5
36·0	30·5
40·3	29
46·3	27
51·1	26
52·9	25·5

Daraus ergibt sich durch graphische Interpolation die specifische Zähigkeit:

t^0	für gleiche Volumina	für äquival. Mengen
10	44	279
15	41	260
20	38	241
25	35·5	225
30	33	209
35	31	196
40	29	184
45	27·5	174
50	26	165

Normalpropylbutyrat $CH_3CH_2CH_2COO(CH_3CH_2CH_2)$.

$m = 130.$

Nach Pierre und Puchot[1] dargestellt durch Destillation eines Gemenges von trockenem buttersaurem Kali, Gährungspropylalkohol und Schwefelsäure. Das durch wiederholte Fractionirung gereinigte Präparat destillirte bei 139—143°

$$(B_0 = 734), \qquad d_0 = 0·8938, \qquad \frac{m}{18 d_0} = 8·0805.$$

Die Beobachtung im Apparate III ergab:

t	$S = Z$
9·7	58
15·2	53
20·8	49
25·6	46
30·0	42·5
34·6	40
40·2	37
45·9	35
50·1	33

Daraus ergibt sich durch graphische Interpolation die specifische Zähigkeit:

[1] Compt. rend. LXIX.

t^0	für gleiche Volumina	für äquival. Mengen
10	58	469
15	53	428
20	49	396
25	46	372
30	43	348
35	40	323
40	37	299
45	35	283
50	33	267

Äthylsulfid $(C_2H_5)_2S$,

$$m = 90.$$

Dargestellt durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kalium mit Kalium.

Das Präparat destillirte bei 90° ($B_0 = 725 \cdot 5$)

$$d_0 = 0 \cdot 8554$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 5 \cdot 84522$$

Die Beobachtungen im Apparate II ergaben:

t^0	s	z
5·9	60	28·4
9·6	58	27·4
16·8	53	25·1
24·0	50	23·6
30·6	46	21·8
36·6	43·5	20·6
44·8	40	18·9
50·8	38	18·0
54·3	37	17·5

Daraus durch graphische Interpolation die specifische Zähigkeit:

t^0	für gleiche Volumina	für äquival. Mengen
0	31	181
5	29	170
10	27	158
15	25·5	149
20	24	140
25	23	134
30	22	129
35	21	122
40	20	117
45	19	111
50	18	105

Äthylsulfhydrat (Mercaptan) C_2H_5SH.

$$m = 62.$$

Bereitet durch Zersetzung von reinem xanthogensaurem Kali mit Kali nach Zeise;[1] das Präparat destillirte bei 37° ($B_0 = 749$)

$$d_0 = 0\cdot8717$$

$$\frac{m}{18 . d_0} = 3\cdot95141$$

Die Beobachtungen im Apparate II ergaben:

t^0	S	Z
3·7	55	26·0
6·5	52·5	24·8
9·5	50	23·6
16·8	47	22·2
21·1	46	21·7
25·2	43	20·3
30·4	41	19·4

Die graphische Interpolation zeigt, dass die Linie für die Durchflusszeiten gleicher Volumina bei verschiedenen Temperaturen vollkommen mit der des Bromäthyls zusammenfällt; auch die Molekularvolumina sind beinahe gleich.

$\frac{m}{18d}$ für

Bromäthyl	4·08249
Mercaptan	3·95141

[1] Zeise, Pogg. Ann. 35, p. 457.

so dass die Durchflusszeiten äquivalenter Mengen ebenfalls sehr nahe übereinstimmen.

t^0	für gleiche Volumina	für äquival. Mengen
0	27	107
5	25·5	101
10	24	95
15	22·5	89
20	21	83
25	20	79
30	19·5	77

III.

Indem wir nun zu der Discussion des vorliegenden Beobachtungsmateriales übergehen, soweit eine solche bereits mit einiger Aussicht auf Erfolg möglich ist, wenden wir unsere Aufmerksamkeit zunächst einer erneuerten Erörterung der Frage über das Verhalten der isomeren Ester zu.

Wir haben in unserer ersten Abhandlung erwähnt, dass Rellstab die Durchflusszeiten derselben zwar ähnlich, aber nicht gleich gefunden hat, während Guerout auf Grundlage von vier Beobachtungspaaren den Satz ausgesprochen hat, dass isomere Ester gleiche Durchflusszeiten für gleiche Volumina besitzen.

Eine endgiltige Entscheidung dieser Frage ist auch gegenwärtig noch nicht möglich, obwohl wir durch Hinzufügung neuer Beobachtungen derselben näher zu kommen suchten. Theils tauchten im Verlaufe der Discussion selbst neue Fragen auf, welche zu ihrer erschöpfenden Lösung die Herstellung und Untersuchung neuer, bisher noch nicht in den Kreis der Beobachtungen gezogener Substanzen erfordern; theils scheint es, dass wir mit unserer Beobachtungsmethode bereits jene Grenze der Genauigkeit erreicht haben, bei welcher eine absolute Übereinstimmung der Thatsachen mit einem durch eine ganz einfache mathematische Formel ausdrückbaren Gesetze überhaupt nicht mehr zu hoffen ist. Es zeigt sich ja bei den meisten Untersuchungen über physikalische Erscheinungen, dass gewisse, sehr einfache Beziehungen zwischen zwei oder mehreren Grössen wohl nahezu, niemals aber

vollkommen genau bestehen, und es wird dies bei einiger Überlegung vollkommen begreiflich, ja sogar selbstverständlich, da man niemals behaupten oder voraussetzen kann, dass das Verhalten eines Körpers in einer gewissen Beziehung nur von einem einzigen Umstande abhängig sei; es ist vielmehr klar, dass jede einzelne Eigenschaft einer Substanz, in unserem Falle also die Zähigkeit, von sehr vielen anderen Eigenschaften derselben Substanz abhängig sein muss, und dass es nur dann gelingen kann, eine (angenäherte) einfache Beziehung zwischen zwei Eigenschaften in verschiedenen Substanzen aufzufinden, wenn alle übrigen massgebenden Eigenschaften derselben nahezu gleich sind.

Wir werden uns also damit zufrieden geben müssen, zunächst näherungsweise Gesetze aufzusuchen, und es wird nach der Erreichung dieses ersten Zieles die fernere Aufgabe an uns herantreten, jene Umstände zu ermitteln, welche die Abweichungen der einzelnen Substanzen von diesem Näherungsgesetze bedingen. Bei den Estern drängt sich gleich eine solche Nebenfrage auf: Wir haben in unserer ersten Abhandlung nachgewiesen, dass im Allgemeinen isomere Verbindungen von ungleichartiger Structur auch sehr ungleiche Zähigkeit besitzen, während isomere Ester gleiche Zähigkeit zu besitzen scheinen. Nun sind aber bei den Estern zweierlei Arten von Isomerien, wenn man sich so ausdrücken darf, vorhanden; einmal kann die Isomerie, wie z. B. bei Methylacetat und Äthylformiat, durch gleichzeitige Änderung sowohl des Alkoholradicales als des Säureradicales bedingt sein, das andere Mal kann sie sich nur auf eines der beiden Radicale erstrecken, wie dies z. B. bei der verschiedenen Atomgruppirung im Normalpropylacetat und Isopropylacetat der Fall ist.

Ist es nun in Bezug auf das Gueroutsche Gesetz von der Übereinstimmung der isomeren Ester gleichgiltig, welche dieser beiden Arten von Isomerie stattfinde, oder nicht?

Eine vollkommen bestimmte Antwort auf diese Frage lässt sich, wie bereits bemerkt worden ist und sich allsogleich deutlicher zeigen wird, gegenwärtig noch nicht geben. Wir gehen nach diesen einleitenden Bemerkungen zu der Besprechung der bis jetzt vorliegenden Zahlenangaben über, und können zu diesem Zwecke folgende isomere Gruppen zusammenstellen:

Erste Gruppe: Molekulargewicht = 74.
a) Methylacetat, *b)* Äthylformiat.

Diese beiden Verbindungen sind sowohl von uns, als von Rellstab und Guerout untersucht, und zeigen folgende specifische Durchflusszeiten für gleiche Volumina:

	Nach uns		Nach Rellstab		Nach Guerout	
t^0	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
10	26	25·5	26·3	27·8		
15	24·5	24	25·0	26·5	25·3	25·0
20	23	22·5	23·8	25·3		
25	21·5	21·5	22·6	24·0		
30	20	20	21·4	22·7		
35	19	19	20·1	21·5		
40	18	18	18·9	20·3		
45	17·5	17	17·6	19·0		
50	17	16	16·4	17·7		

Die specifischen Durchflusszeiten für äquivalente Mengen sind:

	Nach uns		Nach Rellstab	
t^0	*a*	*b*	*a*	*b*
10	112	112	120	126
15	106	105	114	120
20	99	99	108	114
25	93	93	103	109
30	86	88	97	103
35	82	83	91	98
40	78	79	86	92
45	76	74	80	86
50	73	71	74	81

Die specifischen Durchflusszeiten für gleiche Volumina sind einander durchaus gleich; für äquivalente Mengen treten grössere Unterschiede zwischen unseren Angaben und denen Rellstab's, sowie zwischen den letzteren unter einander auf. Bezüglich dieser Abweichungen sei ein für allemal bemerkt, dass Rellstab das Molekularvolumen bei 20°, wir das bei 0° in Rechnung zogen, ferner dass den grösseren absoluten Werthen der auf äquivalente Mengen bezogenen Durchflusszeiten auch grössere Differenzen

zwischen denselben entsprechen müssen. Gewiss aber sind nach unseren Messungen für diese beiden Substanzen die specifischen Durchflusszeiten bei gleichen Temperaturen sowohl für gleiche Volumina als für äquivalente Mengen einander gleich.

Zweite Gruppe: Molekulargewicht = 88.
c) Methylpropionat *d)* Äthylacetat
e) Normalpropylformiat.

Von diesen Verbindungen wurde die erste noch gar nicht, die zweite von uns, Rellstab und Guerout, die dritte von uns allein untersucht. Die specifischen Durchflusszeiten für gleiche Volumina sind:

	Nach uns		Nach Rellstab	Nach Guerout
t^0	*d*	*e*	*d*	*d*
10	28·8	33·5	29·9	
15	26·7	31	28·5	30·0
20	25·0	29	27·8	
25	23·6	27·5	26·2	
30	22·2	26	25·0	
35	20·9	24·5	23·8	
40	19·9	23	22·6	
45	18·8	22	21·5	
50	17·9	21	20·3	

Für äquivalente Mengen wurden die specifischen Durchflusszeiten gefunden:

	Von uns		Von Rellstab
t^0	*d*	*e*	*d*
10	171	176	161
15	159	164	155
20	149	153	148
25	140	145	142
30	132	137	136
35	124	129	130
40	118	121	123
45	112	116	117
50	107	111	110

In unseren Messungen sind die specifischen Durchflusszeiten für äquivalente Mengen in verhältnissmässig besserer Überein-

stimmung als die für gleiche Volumina, obwohl auch die letzteren einander auf 5 bis 3 Secunden nahe kommen.

Dritte Gruppe: Molekulargewicht = 102.

f) Methylbutyrat, *g)* Äthylpropionat,
h) Normalpropylacetat, *i)* Isobutylformiat.

Von diesen Verbindungen wurde die erste von Rellstab, die dritte und vierte von uns untersucht; ausserdem beobachtete Guerout die zweite und dritte.

	Nach uns		Nach Rellstab	Nach Guerout	
t°	*h*	*i*	*f*	*g*	*h*
10	37	44	35·5		
15	35	41	33·8	37·5	37·2
20	33	38	32·0		
25	31	35·5	30·3		
30	29	33	28·6		
35	27	31	26·8		
40	25	29	25·1		
45	23	27·5	23·4		
50	22	26	21·7		

Nach unseren Messungen ist das Normalpropylacetat von dem Isobutylformiat um 7 bis 5 Secunden verschieden, während unsere Angaben über Normalpropylacetat mit denen Rellstab's über Methylbutyrat vollkommen zusammenfallen.

Für äquivalente Mengen sind die specifischen Durchflusszeiten:

	Nach uns		Nach Rellstab
t°	*h*	*i*	*f*
10	198	279	225
15	187	260	214
20	176	241	203
25	166	225	192
30	155	209	181
35	144	196	170
40	134	184	159
45	123	174	148
50	118	165	137

Diese Zahlen sind offenbar vollkommen von einander verschieden.

Vierte Gruppe: Molekulargewicht = 116.

Diese Gruppe umfasst folgende fünf Verbindungen:

k) Methylvalerat,[1] untersucht von Rellstab,

l) Äthylbutyrat, untersucht von uns, Rellstab und Guerout,

m) Propylpropionat, bisher noch nicht untersucht,

n) Isobutylacetat, untersucht von uns und Guerout,

o) Amylformiat,[2] untersucht von Rellstab.

Die specifischen Durchflusszeiten dieser Verbindungen sind für gleiche Volumina:

	Nach uns		Nach Rellstab		
t^0	*l*	*n*	*k*	*l*	*o*
10	42·9	45·5	40·8	38·2	51·4
15	40·4	42·0	39·0	36·4	48·8
20	37·9	39·0	37·3	34·6	46·1
25	35·4	36·5	35·5	32·8	43·4
30	32·9	34·1	33·7	31·0	40·7
35	30·5	32·0	32·0	29·2	38·0
40	28·9	30·0	30·2	27·4	35·4
45	27·3	28·1	28·5	25·6	33·2
50	25·7	26·3	26·7	23·8	31·1

Guerout fand bei 15° für *l*: 45·5, für *n*: 44·2.

Der Vergleich der Zahlenreihen zeigt hier, dass bei unseren Beobachtungen nahezu vollkommene Übereinstimmung der Durchflusszeiten der beiden isomeren Verbindungen vorhanden ist. Rellstab's Zahlen ergeben den Charakter des in Frage stehenden Gesetzes recht deutlich: die Differenzen zwischen den drei isomeren Verbindungen bei 50°

$$(o)—(k) = 4·4 \qquad (k)—(l) = 2·9$$

lassen dasselbe noch zulässig erscheinen, die Differenz

$$(o)—(l) = 7·2$$

spricht aber gegen das Gesetz, das desshalb jedenfalls nur als ein angenähertes zu betrachten ist. Vielleicht ist es übrigens nicht

[1] Wahrscheinlich aus gewöhnlicher Valeriansäure.

[2] Wahrscheinlich aus Gährungsamylalkohol.

überflüssig darauf hinzuweisen, dass Rellstab's Amylformiat kaum aus Normalamylalkohol, sondern wahrscheinlich aus Gährungsamylalkohol dargestellt sein dürfte. Die specifischen Durchflusszeiten für äquivalente Mengen sind folgende:

	Nach uns		Nach Rellstab		
t^0	l	n	k	l	o
10	308	330	299	276	378
15	290	305	286	263	359
20	272	283	273	250	339
25	254	265	260	237	319
30	236	247	247	224	299
35	219	232	234	211	280
40	207	218	222	198	260
45	196	204	209	185	244
50	184	191	196	172	229

Man sieht, dass von den Zahlenreihen für äquivalente Mengen die ersten vier wenig mit einander übereinstimmen, die fünfte aber gänzlich davon verschieden ist.

Fünfte Gruppe: Molekulargewicht = 130

p) Äthylvalerat [1] untersucht von Rellstab, Guerout und uns,
q) Propylbutyrat untersucht von uns,
r) Butylpropionat bisher noch nicht untersucht,
s) Amylacetat [2] untersucht von Rellstab, Guerout und uns.

Für gleiche Volumina ergaben sich die specifischen Durchflusszeiten:

	Nach uns			Nach Rellstab	
t^0	p	q	s	p	s
10	50·2	58	59·4	48·0	89·4
15	46·7	53	54·7	45·6	81·9
20	43·4	49	50·0	43·2	74·4

[1] Unser Präparat wurde aus gewöhnlicher Valeriansäure (Isopropylessigsäure), die durch Oxydation von Gährungsamylalkohol gewonnen war, dargestellt. Rellstab's Präparat ist wahrscheinlich dasselbe.

[2] Unser Präparat ist aus Gährungsamylalkohol durch Destillation mit Kaliumacetat und Schwefelsäure gewonnen und zeigte den Siedepunkt 136—137° ($B_0 = 745$), während Rellstab den Siedepunkt seines Präparates, über dessen Darstellungsweise er nichts erwähnt, zu 133·1—134·1 bei 756·2 Mm. angibt.

	Nach uns			Nach Rellstab	
t^0	p	q	s	p	s
25	40·2	46	46·3	40·8	68·7
30	37·2	43	43·0	38·4	63·0
35	34·5	40	39·7	36·0	57·3
40	32·2	37	36·4	33·6	52·9
45	30·2	35	34·2	31·2	48·5
50	28·5	33	32·7	29·9	44·1

Guerout findet bei 15°

$$p = 56·0$$
$$s = 58·7$$

Zahlen, die zwar untereinander stimmen, aber von denen Rellstab's und den unsrigen stark abweichen.

Unsere Zahlen für q und s stimmen vollkommen mit einander überein, sind aber von denen für p um 8—4 Secunden verschieden. Dagegen findet Rellstab eine ganz andere Zähigkeit für s als wir.

Für äquivalente Mengen sind die specifischen Durchflusszeiten:

	Nach uns			Nach Rellstab	
t^0	p	q	s	p	s
10	410	469	484	400	751
15	381	428	446	380	688
20	354	396	408	360	625
25	328	372	378	340	576
30	304	348	351	320	528
35	282	323	324	300	480
40	263	299	297	280	443
45	247	283	279	264	407
50	233	267	267	249	371

Diese Zahlen zeigen im Wesentlichen dieselben Verhältnisse wie die für gleiche Volumina, nur mit grösseren Differenzen.

Überblicken wir alle in dem Vorstehenden angeführten Thatsachen, so lässt sich, vorbehaltlich einer weiteren Vervollständigung durch Heranziehung neuen Beobachtungsmateriales, bis jetzt folgender Schluss ziehen:

Isomere Ester haben bei gleichen Temperaturen nahezu gleiche specifische Durchflusszeiten für gleiche Volumina. Bei einzelnen derselben sind jedoch die Abweichungen von der absoluten Gleichheit mit den übrigen grösser, als sich durch blosse Beobachtungsfehler erklären lässt; namentlich scheinen diejenigen Verbindungen, bei welchen die Isomerie durch einfache Umtauschung von gleichartig constituirten Alkohol- und Säureradicalen begründet ist, einander näher zu stehen, als jene, bei welchen die Isomerie auf eine Verschiedenheit der Anordnung der Atome im Alkohol- oder Säureradicale zurückzuführen ist.

IV.

Eine weitere Frage, der wir unsere Aufmerksamkeit zuwenden, ist die nach dem Zusammenhange der Zähigkeit einer Substanz mit ihrem Molekulargewichte und nach dem Einflusse des Eintrittes gewisser Elemente oder Atomgruppen in ein Molekül.

Dass innerhalb homologer Reihen ein solcher Zusammenhang im Allgemeinen existire, ist schon früher von mehreren Forschern angedeutet worden, ohne dass es aber möglich gewesen wäre, denselben numerisch durch ein einfaches Gesetz auszudrücken. Wir haben nun in unserer früheren Abhandlung nachgewiesen, dass der Eintritt von Cl, Br, J oder NO_2 an die Stelle von Wasserstoff in einer Verbindung stets eine Vergrösserung der Zähigkeit zur Folge hat, dass diese Vergrösserung beim Eintritte von Cl am kleinsten und dann von zunehmender Grösse ist bei dem Eintritte von Br, J und NO_2 und endlich, dass für den absoluten Werth der Vergrösserung der Durchflusszeit nicht nur die Qualität des eintretenden Elementes, sondern auch seine Stellung im Molekül massgebend erscheint.

Die letztere Thatsache wies darauf hin, dass zur Auffindung eines Gesetzes in dieser Beziehung die Untersuchung homologer Reihen nothwendig sei und wir waren daher bemüht, das Beobachtungsmateriale nach dieser Richtung hin einigermassen zu vervollständigen. Als die zweckmässigste Methode zur leichten Auffindung etwa bestehender Beziehungen erschien die graphische Darstellung.

In ein Coordinatennetz (sogenanntes Millimeterpapier) wurden die Molekulargewichte der einzelnen Stoffe als Abscissen, ihre

specifischen Durchflusszeiten bei den Temperaturen 10°, 30° und 50° als Ordinaten eingetragen und die so erhaltenen Punkte der Betrachtung unterzogen.

Wenden wir dieses Verfahren zunächst auf die Reihe

	m	Z_{10}	Z_{30}	Z_{50}
Chlorpropyl	78·5	21·5	17·7	13·8
Bromäthyl	109	24	19·5	18·5
Brompropyl	123	31·3	26·2	21·0
Jodäthyl	156	36	29	25
Jodpropyl	170	47·2	37·7	28·1

an, so erhalten wir für die Temperaturen 10°, 30° und 50° drei Reihen von Punkten, die in Fig. 2 mit a, a', a'' bezeichnet sind. (Für Bromäthyl, welches bei 38° siedet, ist die Durchflusszeit bei 50° als etwa 18·5 Secunden anzunehmen, da sich bei allen Substanzen mit der Annäherung an den Siedepunkt eine immer geringere Verminderung der Zähigkeit zeigt.)

Man sieht, dass die Verbindungslinien der Punkte für 10° und 30° einen sehr unregelmässigen Verlauf zeigen, dass hingegen die Punkte für 50° fast genau in eine gerade Linie fallen, welcher die Gleichung

$$Z = 2+0 \cdot 15m$$

entsprechen würde.

Berechnen wir nach dieser Gleichung die Durchflusszeiten der einzelnen Stoffe neuerdings, so erhalten wir:

	Berechnet	Beobachtet	Differenz
Chlorpropyl.....	13·8	13·8	0·0
Bromäthyl......	18·4	18·5	—0·1
Brompropyl.....	20·5	21·0	—0·5
Jodäthyl	25·4	25·0	+0·4
Jodpropyl	27·5	28·1	—0·6

also vollkommene Übereinstimmung.

Innerhalb dieser Reihe von Substanzen ist also die Zunahme der Zähigkeit bei 50° der Zunahme des Molekulargewichtes proportional, die letztere mag durch Hinzutreten von CH_2 oder durch Austausch von Cl gegen Br oder J bedingt sein. Bei niedrigeren Temperaturen hingegen hat der Quotient:

$$Q = \frac{\Delta Z}{\Delta m} = \frac{\text{Änderung der Zähigkeit}}{\text{Änderung des Molekulargewichtes}}$$

andere und zwar kleinere Werthe beim Austausche von Cl gegen Br oder J in einer sonst unveränderten Atomengruppe, als bei Vergrösserung des Moleküls durch das Hinzutreten von CH_2. Diese Verschiedenheiten der Werthe von Q werden aber in höheren Temperaturen immer kleiner und sind bei der jetzt betrachteten Reihe bei 50° bereits verschwunden.

Eine zweite Reihe von Verbindungen, welchen man eine gleichartige Structur zuschreiben kann, ist:

	m	Z_{10}	Z_{30}	Z_{50}
Isobutylchlorür.........	92·5	30	23·5	19
Isoamylchlorür........	106·5	35	27·5	22
Isobutylbromür........	137	39	31	25·5
Isobutyljodür	184	55·5	43	34·5
Isoamyljodür	198	67	51	40

Es wäre nach dem Stande der bisherigen Erfahrungen zu erwarten gewesen, dass die Glieder dieser Reihe eine wesentlich andere Zähigkeit besitzen, als die der vorigen und dass die, in gleicher Weise wie vorhin in das Coordinatennetz eingetragenen Punkte für diese Substanzen bei 50° wieder in eine gerade Linie fallen. Die Sache verhält sich aber anders:

Die Linien (Fig. 3) für die Temperaturen 10°, 30° und 50° zeigen hier allerdings im Wesentlichen denselben Charakter wie die Linien für die Reihe der Normalverbindungen, allein bei 50° ist die Linie noch nicht genau eine Gerade, obwohl sie einer solchen schon ziemlich nahe kommt. Dagegen bemerkt man, dass die Linien der beiden Reihen mit wachsenden Temperaturen sich einander nähern, so dass man vermuthen kann, sie würden bei höheren Temperaturen in eine einzige gerade Linie zusammenfallen.

Es ergibt sich daraus die bemerkenswerthe Thatsache, dass der Einfluss der Verschiedenheit der Stellung der Atome im Molekül, welcher bei niedriger Temperatur sehr bedeutend ist, bei Erhöhung derselben mehr und mehr zurücktritt, so dass zu erwarten ist, dass die isomeren Halogenderivate der Kohlenwasser-

stoffe in höheren Temperaturen ein ähnliches Verhalten zeigen werden, wie es vorhin an den Estern für die Temperaturen zwischen 10° und 50° nachgewiesen wurde, was wir bald durch neue Beobachtungsreihen bestätigen zu können hoffen.

Wir haben bisher nicht alle in die genannten Reihen gehörigen Verbindungen mit ihren Isomeren dargestellt, weil wir die Frage nach dem Verhalten isomerer Verbindungen durch die früheren Untersuchungen im Allgemeinen für gelöst hielten, und die Frage nach dem Einflusse des Molekulargewichtes an den bisher untersuchten und der Discussion unterzogenen Stoffen ebenfalls zu erledigen hoffen konnten. Erst jetzt zeigt es sich, dass zur endgiltigen Feststellung des Gesetzes noch neues Beobachtungsmateriale nothwendig ist. Wenn wir dieses Gesetz daher auch vorläufig nur als wahrscheinliches Resultat der bisherigen Untersuchungen aussprechen wollen, so können wir doch zeigen, dass es sich auch in anderen Reihen von gleichartig constituirten Verbindungen bewährt, und wir haben zur Prüfung dieses Umstandes zunächst die Fettsäuren, die ihnen entsprechenden Alkohole und die bereits in Bezug auf den Einfluss der Isomerie discutirten Ester zur Verfügung.

Für die Fettsäuren können wir die Angaben Rellstab's benützen, welche bei 15° mit denen von Guerout übereinstimmen, wie aus der in unserer ersten Abhandlung gegebenen Zusammenstellung hervorgeht. Nimmt man aus Rellstab's Bestimmungen die Zahlen für 10°, 30° und 50°, so hat man:

	m	z_{10}	z_{30}	z_{50}
Ameisensäure	46	122·5	81·7	57·0
Essigsäure	60	84·4	61·4	46·3
Propionsäure	74	70·3	51·5	40·9
Buttersäure [1]	88	110·2	77·4	57·6
Valeriansäure [2]	102	152·4	103·3	71·5
Capronsäure	116	222·2	139·7	97·8

Die Linien, welche durch Verbindung der den gleichen Temperaturen entsprechenden Punkte entstehen (Fig. 4), zeigen zu-

[1] Normale Gährungsbuttersäure.

[2] Isopropylessigsäure, durch Oxydation von Gährungsamylalkohol erhalten.

nächst die bekannte auch von Graham bereits constatirte Abnahme der Zähigkeit mit steigendem Molekulargewichte von der Ameisensäure bis zur Propionsäure. Von da an nimmt die Zähigkeit mit dem Molekulargewichte zu, und zwar derart, dass die vier Punkte für Propion- bis Capronsäure bei allen Temperaturen nahezu in eine Gerade fallen.[1] Erwähnenswerth ist, dass dieselbe bedeutend steiler verläuft als die Linie der Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Das Verhalten der Ameisensäure und Essigsäure bildet das einzige bisher bekannte Beispiel einer erheblichen Abnahme der Zähigkeit mit wachsendem Molekulargewichte. An eine Erklärung dieser Ausnahme von der Regel ist natürlich nicht früher zu denken, als eine vollkommen befriedigende Erklärung für die Regel selbst gegeben sein wird.

Zur Prüfung der Giltigkeit unseres Gesetzes für die einatomigen Alkohole können wir ebenfalls Rellstab's Angaben benützen, denen wir zur theilweisen Ergänzung unsere Messungen am Propylalkohol beifügen. Wir haben:

	m	z_{10}	z_{30}	z_{50}
Methylalkohol.......	32	39	32	24
Äthylalkohol........	46	86	59	41
Isopropylalkohol	60	112	77	51
Normalpropylalkohol .	60	170	100	63
Butylalkohol[2].......	74	213	125	78
Amylalkohol[3].......	88	299	188	104

Indem wir diese Angaben in das Coordinatennetz eintragen, sehen wir (Fig. 5) wieder ganz deutlich: Der Unterschied in den Durchflusszeiten der isomeren Alkohole wird in höheren Temperaturen immer kleiner und die, diese Durchflusszeiten repräsentirenden Punkte nähern sich dabei mehr und mehr einer geraden Linie.

---

[1] Die verschiedenen Säuren sind in der Figur durch die Anfangsbuchstaben ihrer Namen bezeichnet.

[2] Wahrscheinlich Isobutylalkohol. Rellstab gibt den Siedepunkt zu 110 an.

[3] Gährungsamylalkohol.

Für die drei Alkohole von gleichartiger Structur Isopropyl- Butyl- und Amylalkohol, ist diese Linie bei 50° bereits vollkommen gerade.[1]

Wir haben endlich noch den Zusammenhang zwischen Z und m bei den Estern zu erörtern, und wählen hiezu nur unsere eigenen Beobachtungen.

Sie ergaben:

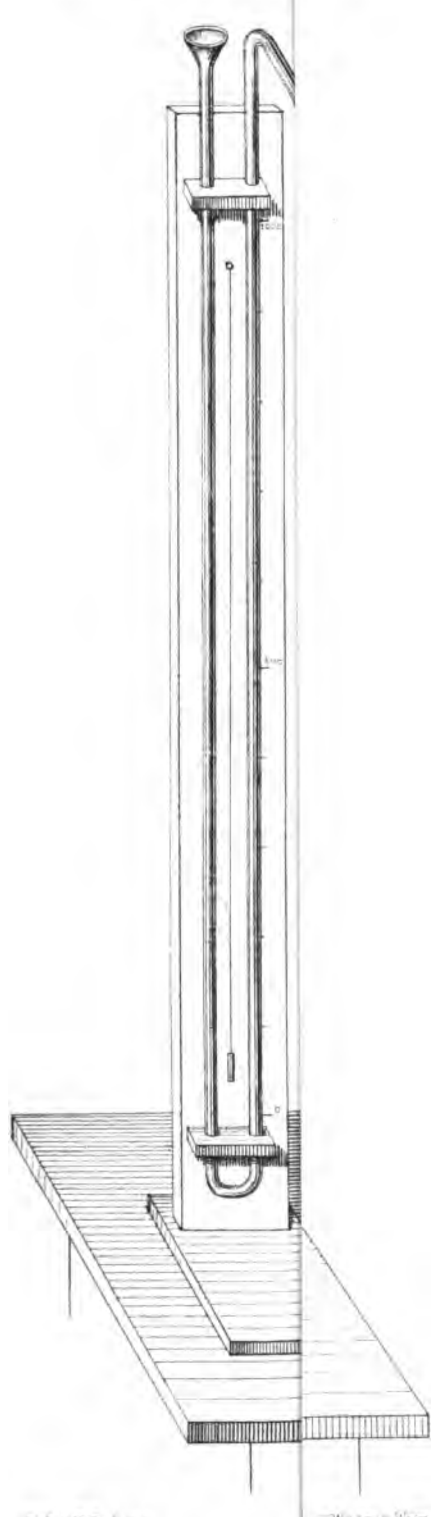
	m	Z_{10}	Z_{30}	Z_{50}
Methylacetat	74	26	20	17
Äthylformiat	74	26	20	16
Mittel		26	20	16·5
Äthylacetat	88	29	22	18
Propylformiat	88	34	26	21
Mittel		31·5	24	19·5
Propylacetat	102	37	29	22
Isobutylformiat	102	44	33	26
Mittel		40·5	31	24
Äthylbutyrat	116	43	33	26
Isobutylacetat	116	46	34	26
Mittel		44·5	33·5	26
Äthylvalerat	130	50	37	29
Propylbutyrat	130	58	43	23
Amylacetat	130	59	43	33
Mittel		55·6	41	32·7

Die Einzeichnung dieser Daten in das Netz ergibt Linien (Figur 6), an welchen sich die bisher gemachten Bemerkungen bestätigen.

Ein Rückblick auf die Figuren 2—5 zeigt uns, dass das Anwachsen der Zähigkeit mit dem Molekulargewiche in den verschiedenen homologen Reihen einen sehr verschiedenen Verlauf nimmt, da z. B. eine Zunahme des Molekulargewichtes um 14 bei den Alkoholen eine Steigerung der Durchflusszeit um ungefähr 22 Sec. entspricht, während sie bei den Estern kaum 5 Sec. beträgt.

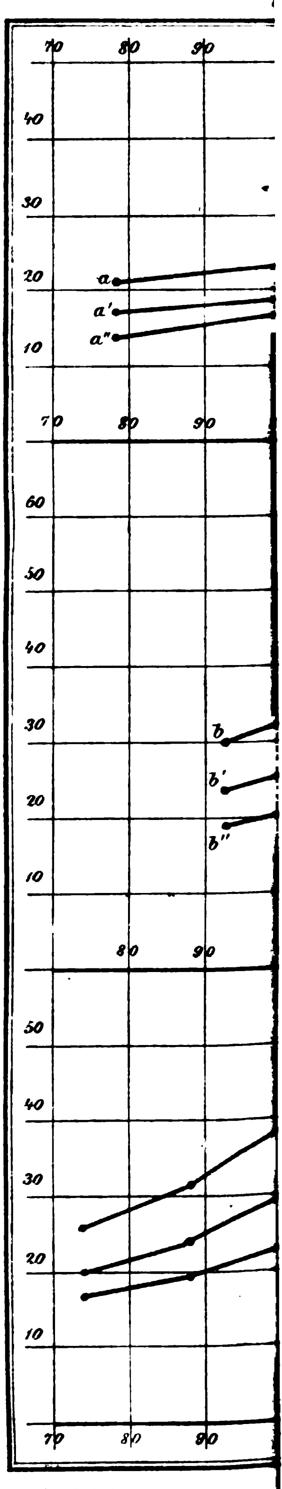
---

[1] Die verschiedenen Alkohole sind in der Figur durch die Anfangsbuchstaben ihrer Namen bezeichnet. Für die zwei Propylalkohole bedeutet *P* den normalen, *P'* den Isopropylalkohol.



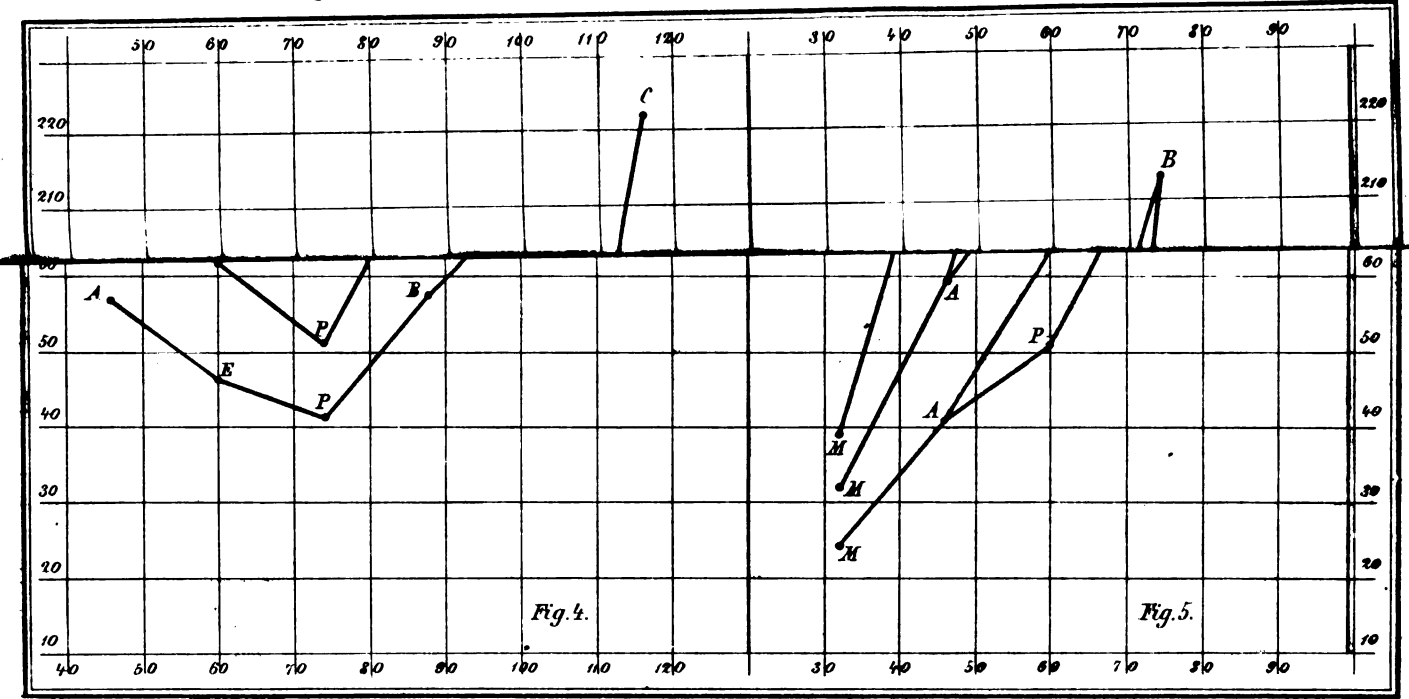
Lith v. F. Schima   ... Wagner Wien

Přibram u. Handl. Über di



Lith v F. Schima.

Sitzun



Lith. v. F. Schima.

Druck v. J. Wagner Wien.

Anschliessend an die im Vorstehenden erwähnten Thatsachen wollen wir noch eines interessanten Verhaltens der Nitroverbindungen gedenken, welches einen Beitrag zur Klärung der Kenntniss über die Zusammensetzungsweise dieser Substanzen zu liefern verspricht.

Die an Nitroverbindungen bisher gemachten Beobachtungen zeigen nämlich, dass der Quotient $\frac{\Delta Z}{\Delta m}$ beim Eintritte von NO_2 in ein Molekül ein ganz anderer, viel grösserer ist als bei dem Eintritte von Cl, wie aus den folgenden für 50° geltenden Zahlen hervorgeht:

	m	Z	Δm	ΔZ	$\frac{\Delta Z}{\Delta m}$
$CHCl_3$	119·5	24			
CCl_4	154	35	34·5	11	0·32
CCl_3NO_2	164·5	45	10·5	10	0·95
C_6H_6	78	24·4			
C_6H_5Cl	112·5	33·2	34·5	8·8	0·26
$C_6H_5NO_2$	123	69·8	10·5	36·6	3·49
C_7H_7	92	23·8			
C_7H_6Cl	126·5	37·1	34·5	13·3	0·39
$C_7H_6NO_2$	137	76·5	10·5	39·4	3·75

Hieraus ergibt sich, dass die Nitroverbindungen wohl kaum als einfache Substitutionsproducte aufgefasst werden können, in welchen NO_2 an die Stelle von Cl, Br etc. getreten ist, sondern dass vielmehr der Eintritt der Gruppe NO_2 eine tiefer greifende Änderung der ganzen Gruppirung, sagen wir der Form des Moleküls zur Folge zu haben scheint. Die Verschiedenheit des Verhaltens der Nitrogruppe gegenüber dem Cl, Br oder J tritt übrigens auch in den chemischen Reactionen hervor, da ja bekanntlich die Gruppe NO_2 durch nascirenden Wasserstoff nicht wie Cl, Br oder J einfach wieder substituirt werden kann, sondern eine Umwandlung in NH_2 erleidet.

Eine Discussion der übrigen von uns mitgetheilten Beobachtungsdaten, sowie eine Erweiterung derselben behalten wir einer späteren Mittheilung vor.

XV. SITZUNG VOM 19. JUNI 1879.

Herr Hofrath Freih. v. Burg übernimmt als Alterspräsident den Vorsitz.

Das c. M. Herr Prof. E. Ludwig übersendet den ersten Theil einer in seinem Laboratorium von dem Assistenten Herrn Johann Horbaczewski ausgeführten Arbeit: „Über die durch Einwirkung von Salzsäure aus den Albuminoiden entstehenden Zersetzungsproducte.“

Das c. M. Herr Prof. Wiesner übermittelt eine im pflanzenphysiologischen Institute der Wiener Universität von Herrn Dr. Karl Richter ausgeführte Arbeit, betitelt: „Untersuchungen über den Einfluss der Beleuchtung auf das Eindringen der Keimwurzeln in den Boden.“

Der Secretär legt eine Abhandlung des Herrn Professor J. V. Janovsky in Reichenberg: „Über den ersten böhmischen Niobit und ein neues Titanat vom Isergebirge“ vor.

Das w. M. Herr Director Dr. Franz Steindachner überreicht eine Reihe ichthyologischer Abhandlungen über die Fauna des Orinoco bei Ciudad Bolivar, des Mamoni-Flusses bei Chepo im Isthmus von Panama und einiger Flüsse Peru's unter dem Titel: „Beiträge zur Kenntniss der Süsswasserfische Südamerikas“.

Herr Director Steindachner legt ferner eine Abhandlung von Dr. Emil v. Marenzeller über „südjapanische Anneliden“ vor.

Das w. M. Herr Director Prof. E. Weiss überreicht eine Abhandlung von Herrn Robert v. Sterneck, Hauptmann im k. k. militär-geographischen Institute: „Über dessen Refractionsbeobachtungen auf der Spitze des Grossen Priel, Bösenstein, Bürgas und anderer Hochgipfel, an welche sich eine Bestimmung der für jeden dieser Punkte geltenden Constante der Refraction schliesst.“

Herr Prof. Dr. M. Neumayr überreicht zwei Arbeiten aus dem palaeontologischen Universitätsmuseum; die eine derselben, von Herrn Dr. V. Uhlig, behandelt die Fauna der liasischen Brachiopodenkalke von Sospirolo bei Belluno.

Der zweite Aufsatz von Herrn Ladislaus Szajnocha ist betitelt: „Über die Brachiopodenfauna der Oolithe von Balin bei Krakau".

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Academia, Real de Ciencias medicas, fisicas y naturales de la Habana: Anales. Entrega 178. Tomo XV. Mayo 15. Habana, 1879; 8°.

Académie de Médecine: Bulletin. 43ᵉ Année, 2ᵉ serie. Tome VIII. Nr. 21, 22 & 23. Paris, 1879; 8°.

Accademia, R. dei Lincei: Atti. Anno CCLXXVI. 1878—79. Serie terza. Transunti, Volume III. Fascicoli 5° e 6°. Aprile & Maggio 1879. Roma; 4°.

— R. delle Scienze di Torino: Atti. Vol. XIV, Disp. 3ᵃ (Febbraio 1879). Torino; 8°.

Akademie der Wissenschaften k. bair. zu München: Sitzungsberichte der math.-physik. Classe. 1879. Heft 1. München; 8°.

— — königl. Preussische zu Berlin: Monatsbericht. März 1879. Berlin; 8°.

— kaiserliche, Leopoldino-Carolinisch-deutsche der Naturforscher: Leopoldina. Heft 15. Nr. 9—10. Mai 1879. Halle a. S.; 4°.

Astronomische Nachrichten. Bd. 95; 3—6. Nr. 2259—2262; Kiel, 1879; 4°.

Bonn, Universität: Akademische Gelegenheitsschriften pro 1878. 46 Stücke, 4° u. 8°.

Cattaneo, Ange: Description de l'Invention ayant pour titre Avertisseur électro-automatique Télégraphe voyageant pour la sûreté des trains de chemin de fer. Pavia, 1878; 8°.

Centralbureau der europäischen Gradmessung: Verhandlungen zugleich mit dem Generalbericht für das Jahr 1878. Berlin, 1879; 4°. — Détermination télégraphique de la différence de longitude entre Genève et Strasbourg par E. Plantamour et M. Löw. Genève, Bade, Lyon, 1879; 4°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Tome LXXXVIII, Nr. 22. Paris, 1879; 4⁰.

Exner, W. F. und Laubock Georg: Experimentelle Untersuchungen über Arbeitsverbrauch und Leistung an Sägemaschinen. 4⁰.

Gewerbe-Verein, n.-ö.: Wochenschrift. XL. Jahrg., Nr. 24. Wien, 1879; 4⁰.

Ingenieur- und Architekten-Verein, österr.: Wochenschrift. IV. Jahrgang, Nr. 24. Wien, 1879; 4⁰.

Journal: American of Mathematics pure and applied. Vol. II. Number 1. Baltimore, 1879; 4⁰.

Mittheilungen aus J. Perthes' geographischer Anstalt, von Dr. A. Petermann. XXV. Band, 1879. V. Gotha, 1879; 4⁰.

Nature. Vol. 20. Nr. 502. London, 1879; 4⁰.

„Revue politique et littéraire" et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger". VIIIᵉ Année, 2ᵉ Série, Nr. 50. Paris, 1879; 4⁰.

Scheffler Hermann: Wärme und Elasticität. Supplement zum II. Theil der Naturgesetze. Leipzig, 1879; 8⁰.

Schulze, F. W.: On periodical change of terrestrial Magnetism. Shanghai, London, 1879; 8⁰.

Società degli Spettroscopisti italiani: Memorie. Dispensa 4ª Aprile, 1879. Palermo; 4⁰.

Society, the royal astronomical: Monthly notices. Vol. XXXIX. Nr. 7. May 1879. London; 8⁰.

— the royal geographical: Proceedings and Monthly record of Geography. Vol. I. Nr. 6. June, 1879. London; 8⁰.

— the royal microscopical: Journal. Vol. II. Nrs. 3 & 4. May & June, 1879. London; 8⁰.

Sternwarte, k. k. zu Prag im Jahre 1878: Astronomische, magnetische und meteorologische Beobachtungen. XXXIX. Jahrgang. Prag, 1879; 4⁰.

Wiener Medizinische Wochenschrift. XXIX. Jahrgang, Nr. 24. Wien, 1879; 4⁰.

Über die Änderungen der Refractions-Constante und Störungen der Richtung der Lothlinie im Gebirge.

Von **Robert** v. **Sterneck,**
k. k. Hauptmann im militär-geographischen Institute zu Wien.

Um die Änderungen der Refractions-Constante mit der Erhebung über die Erdoberfläche kennen zu lernen, war ich bestrebt gute Bestimmungen derselben auf mehreren Bergspitzen bei möglichst verschiedenen atmosphärischen Zuständen auszuführen und ich habe Resultate erhalten, welche, wenn sie auch keineswegs als endgiltig angesehen werden können, dennoch allgemeines Interesse erregen dürften.

Die erwähnten Bergspitzen liegen in Steiermark, Oberösterreich und Böhmen, und sind trigonometrische Punkte jenes Rayons, der mir in den Jahren 1876 und 1877 von Seite des k. k. Reichs-Kriegsministeriums behufs Vornahme von Triangulirungen erster und zweiter Ordnung zugewiesen wurde.

Sie erheben sich von der Donauebene successive bis über 2500 Meter Höhe, also in Regionen, wo bisher kaum noch genaue Beobachtungen behufs Ermittlung der Refraction ausgeführt wurden.

Zur Bestimmung der Refractionsconstante habe ich Zenith-Distanzen möglichst vieler nördlicher und südlicher Sterne von bekannter Declination gemessen, und aus den Differenzen der ohne Berücksichtigung der Refraction sich ergebenden Breitenresultate die Refractions-Constante selbst abgeleitet.

Zu den Beobachtungen verwendete ich das in jeder Hinsicht vorzügliche 8″ Universale des Herrn Regierungsrathes Professor Dr. Theodor Ritter v. Oppolzer, der es mir gütigst zu diesem Zwecke überliess, wofür ich mir erlaube hier meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Dieses Instrument ist schon öfters beschrieben worden,[1] so dass nur erübrigt weiter unten einige besondere Eigenschaften desselben hervorzuheben.

Nebst diesem wurden ein Heber- und ein Gefässbarometer, sowie zwei Thermometer von Kapeller in Wien und Eigenthum des k. k. militär-geographischen Institutes zu den Bestimmungen des Luftzustandes verwendet, und zu den Zeitangaben ein Chronometer von Johansen in London, ebenfalls Eigenthum des geographischen Institutes, benützt; derselbe ist nach Sternzeit regulirt und schlägt halbe Secunden.

Zur Ableitung der Refractions-Constante aus den gewonnenen Beobachtungen wendete ich die Simpson'sche Refractionsformel an, welche bei den vorkommenden mässigen Zeitdistanzen vollkommen ausreicht, habe aber dabei die Constanten nicht empirisch, sondern nach einer Methode bestimmt, die mir von meinem verehrten Freunde, dem Director der Wiener Sternwarte Prof. Dr. Edmund Weiss, mitgetheilt wurde.

Setzen wir das Verhältniss des Erdhalbmessers a zur Entfernung r eines Punktes der Atmosphäre vom Erd-Centrum gleich $1-s$ demnach

$$\frac{a}{r} = 1-s$$

bezeichnen wir ferner die Dichte der Luft in irgend einem Punkte mit ρ jene an der Erdoberfläche mit ρ_0, und setzen wir

$$w = 1 - \frac{\rho}{\rho_0}$$

so lautet die allgemeine Refractions-Gleichung

$$r = \int_0^1 \frac{\alpha(1-s)\sin z\, dw}{(1-2\alpha w)\sqrt{1-2\alpha w-(1-s)^2 \sin^2 z}} \qquad (1)$$

Dieser Ausdruck wird bekanntlich integrabel, wenn zwischen s und w die Relation festgestellt wird

$$1-s = (1-2\alpha w)^m \qquad (2)$$

[1] Publicationen der astr. trig. Arbeiten des milit.-geogr. Institutes IV. Band.

und er liefert, wenn man der Abkürzung wegen setzt:

$$M = (1-2\alpha)^{\frac{2m-1}{2}}$$
$$N = 2m-1$$

die bekannte Simpson'sche Refractionsformel

$$M \sin z = \sin (z - Nr) \tag{3}$$

oder nach der Umstellung von Bradley

$$\operatorname{tng} \frac{N}{2} r = \frac{1-M}{1+M} \operatorname{tng} \left(z - \frac{N}{2} r\right) \tag{4}$$

wofür man bei mässigen Zenithdistanzen auch annehmen kann

$$r = \frac{2}{N} \cdot \frac{1-M}{1+M} \operatorname{tng} \left(z - \frac{N}{2} r\right) = A \operatorname{tng} (z - Br) \tag{5}$$

Die Grössen A und B bestimmte man noch im Anfange unseres Jahrhunderts, wo diese Formel fast allgemein angewendet wurde, stets empirisch, wie sie den Beobachtungen am besten genügten. Dies hat jedoch neben anderen auch den Nachtheil, dass dann die durch Änderung von Temperatur und Luftdruck bedingten Änderungen von A und B empirisch bestimmt werden müssen was zu vielfachen Willkürlichkeiten und Ungenauigkeiten Veranlassung gibt. Bei Untersuchungen über die Refraction fand jedoch Prof. Dr. Weiss schon vor längerer Zeit, dass man die Grösse m auf eine einfache Art theoretisch derartig bestimmen kann, dass die Simpson'sche Formel bis nahezu 87° Zenithdistanz brauchbar bleibt.

Bezeichnen wir nämlich mit p den Druck der Luft auf eine Flächeneinheit, mit ρ die Dichte und T die Temperatur, so bestehen nach dem Gay-Lussac und Mariott'schen Gesetze die Relationen:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{\rho}{\rho_0} \frac{1+\varepsilon T}{1+\varepsilon T_0} \tag{6}$$

wobei ε den Ausdehnungscoëfficienten der Luft bedeutet, und

$$\frac{dp}{p_0} = -\frac{a}{l} \frac{\rho}{\rho_0} ds \tag{7}$$

wo l die Höhe der homogenen Atmosphäre bedeutet.

Die letztere Gleichung für die ganze Ausdehnung der Atmosphäre integrirt liefert, wie schon Oriani gezeigt hat, bekanntlich

(8) $$\int_0^1 s dw = \frac{l}{a}$$

Bleibt man in Gleichung (2) bei den ersten Potenzen von α stehen, so lautet sie

$$s = 2\alpha m . w$$

dann ist

(9) $$\int_0^1 s dw = 2\alpha m \int_0^1 w dw = \alpha m$$

und durch Gleichstellung der Werthe von (8) und (9)

(10) $$m = \frac{1}{\alpha} . \frac{l}{a}$$

Entwickeln wir Gleichung (5) ebenfalls nach steigenden Potenzen von α, so erhalten wir da

$$M = (1-2\alpha)^{\frac{2m-1}{2}} = 1-(2m-1)\alpha + \frac{(2m-1)(2m-3)}{2}\alpha^2 \ldots$$

demnach

$$\frac{1-M}{1+M} = \frac{(2m-1)\alpha}{2} . \frac{1-\frac{2m-3}{2}\alpha \ldots}{1-\frac{2m-1}{2}\alpha \ldots} = \frac{(2m-1)\alpha}{2}(1+\alpha+\ldots)$$

als Ausdruck für die Refraction nach Gleichung (5)

(11) $$r = \alpha(1+\alpha)\operatorname{tng}\left(z - \frac{2m-1}{2} r\right)$$

Dieser Ausdruck eignet sich sehr gut zur Berechnung der Refraction überhaupt, speciell in unserem Falle jedoch besonders gut zur Berechnung der Refractions-Constante α selbst.

Ist nämlich die wahre Breite eines Ortes φ gleich der beobachteten Breite $\varphi' \pm$ Refraction, so erhalten wir als Bedingungsgleichung aus nördlichen Sternen

$$\varphi = \varphi' - \alpha(1+\alpha)\operatorname{tng}\left(z - \frac{2m-1}{2} r\right)$$

und aus südlichen (12)

$$\varphi = \varphi'' + \alpha(1+\alpha)\operatorname{tng}\left(z' - \frac{2m-1}{2} r'\right)$$

aus welchen Gleichungen sich α sehr leicht ableiten lässt, es ist nämlich

$$\alpha(1+\alpha)=\frac{\varphi''-\varphi'}{\operatorname{tng}\left(z-\frac{2m-1}{2}r\right)+\operatorname{tng}\left(z'-\frac{2m-1}{2}r'\right)} \tag{13}$$

Für r und r' im rechten Theile der Gleichung genügen Näherungswerthe, und der Werth von m ist durch Gleichung (10) gegeben.

Bevor wir zu den Beobachtungen selbst und der Ableitung der Resultate schreiten, wollen wir uns einige allgemeine Bemerkungen, die sowohl auf die Beobachtungen als ihre Reductionen Bezug haben, erlauben.

Wenn es bei gewöhnlichen Breitenbestimmungen wegen der allgemeinen Unsicherheit der Refraction etc. angezeigt erscheint die Beobachtungen auf eine längere Dauer, etwa mehrere Tage, zu vertheilen, damit durch verschiedene Umstände diese Ungenauigkeiten möglichst unschädlich gemacht werden, so war es in dem vorliegenden Falle im Gegensatze geboten, zu trachten, möglichst viele Beobachtungen innerhalb einer kurzen Zeit, während eines möglichst gleichen atmosphärischen Zustandes zu erhalten, damit für diesen Luftzustand die Refractions-Constante sicher ermittelt werden könne.

So wünschenswerth sehr zahlreiche Beobachtungen namentlich Wiederholungen derselben an verschiedenen Stellen des Kreises erscheinen, so musste ich mich dennoch mit den gewonnenen Resultaten, besonders auf den Hochpunkten begnügen, da einerseits die zu diesen Beobachtungen günstigen Umstände, als: heiterer Himmel und Windstille auf letzteren nicht sehr häufig sind, und ich anderseits nicht frei über meine Zeit verfügen konnte, da die mir officiell übertragenen geodätischen Arbeiten durch diese Untersuchungen durchaus nicht beeinträchtigt werden durften. Vertheilt man diese Arbeiten auf 2 bis 3 Tage, d. i. die gewöhnliche Dauer meines Aufenthaltes auf den Hochpunkten, berücksichtigt man die vielen Functionen bei den geodätischen und astronomischen Beobachtungen, die ich allein ohne Gehilfen auszuführen hatte, bedenkt man ferner alle die Kräfte consumirenden Fatiguen eines längeren Verweilens in der Schneeregion, den gefährlichen nächtlichen Abstieg über Felsen und Schnee bis

zu dem meist über eine Stunde entfernten Bivuacplatze, so wird man gewiss leichter geneigt sein, nebst dem Mangel an Zeit auch auf die Ermüdung bei Beurtheilung der Anzahl Beobachtungen Rücksicht zu nehmen. [1]

Die Einrichtung der Beobachtungsstationen war sehr einfach, da weder Zeit noch die Umstände die Errichtung von Observatorien gestatteten. Um den gemauerten Instrumentenpfeiler wurde ein Bretterboden so gelegt, dass er nirgends mit dem Pfeiler in Berührung war und möglichst entfernt vom Pfeiler auf Unterlagen aufruhte. Mehrere in der Erde befestigte und gut ver-

---

[1] Als Begleiter hatte ich 1876 im Gebirge zwei Infanteristen des 74. böhmischen Infanterie-Regimentes Graf Nobili aus Jičin; während der eine gewöhnlich auf dem Bivouacplatze zurückblieb und für möglichst gute Unterkunft im Zelte, sowie für die Bereitung des Essens, Herbeischaffen des Wassers etc. sorgte, war der andere, Jaroslav Bečička mit Namen, mein einziger Gehilfe während der Beobachtungen, da von den Gebirgsbewohnern, welche den Transport der Instrumente besorgt hatten, keiner leicht zu bewegen gewesen wäre, bis tief in die Nacht auf den hohen Gipfeln auszuharren. Seine Functionen bestanden in der Beihilfe beim Aufstellen und Verpacken des Instrumentes, Halten des Sonnenschirmes bei Tage und der Laternen bei Nacht. Zum Schreiben oder sonstiger Hilfe bei den Beobachtungen war er nicht verwendbar.

Nach den Beobachtungen wurde das Instrument stets wieder verpackt mit wasserdichten Decken verwahrt und mit Steinen beschwert; dann wurde bei Laternenschein das mühsame, oft mehrere Stunden andauernde Herabkriechen (in des Wortes wahrster Bedeutung) über Felsgrate und Schneefelder bis zu dem theilweise Schutz und Bequemlickeit bietenden Zelte unternommen.

Nicht selten geschah es, dass wir uns in der Nacht verirrten und durch entgegenstarrende hohe Felsen, gähnende, unermessliche Abgründe oder steile, glatt gefrorene Schneefelder zum Umkehren genöthigt waren, und erst von aufgefundenen Orientirungspunkten erneuert den ermüdenden Abstieg unternehmen mussten. Das auf diese Weise erreichte Zelt, welches bei schönem Wetter ein angenehmes Ausruhen gestattete, bot bei schlechter Witterung nur mangelhaften Schutz. Bei Sturmwind musste es oft die ganze Nacht mit den Händen gehalten werden, um es vor dem Wegfegen zu erretten und am Bürgas hatten wir bei eingetretenem Schneefalle im Innern desselben eine Temperatur von 4° unter Null.

Das Verbleiben auf den Berggipfeln bis Tagesanbruch konnte nicht leicht gewagt werden. Nebst der grossen Unbequemlichkeit, hätte dichter Nebel einfallen und anhalten können, in welchem Falle das Verlassen des Gipfels, oder das Hinaufkommen des zweiten Mannes mit Proviant unmöglich gewesen wäre.

spreizte Stangen dienten zum Befestigen einer grossen Leinwandblache behufs Abhaltung mässigen Windes und der Sonnenstrahlen bei tiefem Stande der Sonne, was sonst mittelst eines grossen Sonnenschirmes bewerkstelligt wurde. Bei halbwegs stärkerem Winde wurde überhaupt nicht beobachtet.

Diese Art von Observatorien haben gegenüber den gewöhnlichen, ganz geschlossenen allerdings Nachtheile bezüglich der Bequemlichkeit, bieten jedoch den grossen Vortheil, dass das Instrument sich im Freien befindet, und der einfallende Lichtstrahl nicht erst im Observatorium Luftschichten von anderer Beschaffenheit zu passiren hat als im Freien, was bei geschlossenen Observatorien unvermeidlich ist.

Bei jedem Beobachtungssatze wurden die meteorologischen Instrumente abgelesen.

Zur Bestimmung des Luftdruckes diente ein Heberbarometer, welches durch die gütliche Vermittlung des Herrn Directors der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus Dr. J. Hann mit dem Normalbarometer dieser Anstalt verglichen wurde und einer Correction von —1·3 Mm. bedarf. Auf den Stationen Schneekoppe, Kessel und Ješken ist jedoch ein Gefässbarometer verwendet worden, dessen Correction —1·0 Mm. beträgt. Diese Correctionen sind an die auf 0° reducirten Barometerstände angebracht worden.

Zur Bestimmung der Temperatur und Feuchtigkeit der Luft dienten zwei Kapeller'sche Thermometer, deren Correctionen ebenfalls auf der Centralanstalt wie folgt ermittelt wurden:

trockenes Therm.	feuchtes Therm.
bei 0° Corr. = —0°20	bei 0° Corr. = —0·25
bei 10°3 „ = —0·12	bei 10°3 „ = —0·19

Mit Hilfe dieser Daten wurden kleine Correctionstabellen entworfen und sämmtliche Thermometerablesungen corrigirt.

Die Zeitbestimmungen wurden möglichst zahlreich ausgeführt und zwar entweder durch Beobachtung von Sterndurchgängen durch den Vertical des Polsternes, häufiger jedoch durch Messung von Zenithdistanzen des oberen oder unteren Sonnenrandes. Diese Methode hat bei ähnlichen Arbeiten vor allen anderen unbedingt den Vorzug; umsomehr, da die meisten Beobachtungen bei Tage

ausgeführt wurden und daher jederzeit ohne viel Zeitverlust eine Zeitbestimmung gemacht werden konnte. Um übrigens die unvermeidlichen Fehler des Uhrganges möglichst unschädlich zu machen, wurden die Circummeridian-Beobachtungen möglichst nahe am Meridiane und wo möglich symmetrisch zu beiden Seiten desselben vertheilt, ausgefürt. Die scheinbaren Orte der beobachteten Sterne wurden dem Verzeichnisse der Öster. Vierteljahrsschrift, jene des Polarsternes dem Berliner Jahrbuche, und endlich jene von α Canis maj. dem Nautical Almanac entnommen.

Bei jeder Ablesung des Höhenkreises wurde die Wasserwage abgelesen, und die Bestimmung des Werthes eines Scalentheiles derselben sehr häufig mittelst des Universal-Instrumentes selbst vorgenommen. Dieser Werth wurde unabhängig von der Blasenlänge stets constant und gleich 2ʺ44 gefunden.

Die meisten Beobachtungen sind bei Tage ausgeführt worden, nur jene zur Bestimmung der Refraction in der Nähe des Horizontes, welche das Materiale zu einer späteren Untersuchung über diesen interessanten Gegenstand lieferten, mussten bei Nacht geschehen, da bei Tage die unteren Culminationen so nahe am Horizonte nicht observirt werden konnten.

Sämmtliche Ablesungen des Kreises mussten wegen des Run oder Gangfehlers der Schraubenmikroskope corrigirt werden. Bei den oft ausgeführten Untersuchungen über die Grösse dieser Correction zeigte sich eine Variabilität derselben, jedoch auch eine Abhängigkeit von dem abgelesenen Abstande der Doppelfädenpaare in den Mikroskopen, so dass die wahre Correction stets leicht ermittelt werden konnte. [1]

Sämmtliche beobachtete Zenithdistanzen sind bekanntlich wegen der Biegung des Fernrohres beeinflusst; es ist demnach für die vorliegenden Untersuchungen von Wichtigkeit, sie von derselben zu befreien, respective den Betrag der Biegung kennen zu lernen. Ich habe mich daher bemüht, zu verschiedenen Zeiten dieselbe zu bestimmen, und zwar auf zweierlei Art: erstens durch Messung von Zenithdistanzen nördlicher und südlicher Sterne und Ableitung der wahrscheinlichsten Breite und Biegung des Fern-

---

[1] Siehe Sitzb. d. kais. Akad. d. Wissensch. II. Abth., B. LXXVII, Aprilheft „Über besondere Eigenschaften einiger astronom. Instrumente.“

rohres nach Anbringung der mit den Bessel'schen Tafeln berechneten Refraction, indem ich die Biegung dem Sinus der Zenithdistanz proportional annahm; und zweitens durch Messung von Zenithdistanzen des Polarsternes und des im Quecksilberspiegel reflectirten Bildes desselben, welche um den doppelten Betrag der Biegung differiren. Letztere Methode hat den Vortheil der Unabhängigkeit von der Refraction, ist jedoch im Freien nur selten ausführbar.

Diese zwei Methoden geben strenge genommen nur dann übereinstimmende Resultate, wenn die bei der ersteren angewendete Refraction die richtige war, was unter gewöhnlichen Umständen gewiss angenommen werden kann.

Die in den Jahren 1876 und 1877 gefundenen Werthe der Biegung im Horizonte sind folgende:

Sommer 1876 Station Lietzen durch Z. D. Messung......	3'59
Sommer 1876 Station Ebelsberg durch Z. D. Messung....	4·34
Winter 1876 Sternwarte des geogr. Instituts Polarsternbeob.	4·12
Sommer 1877 Kunětická hora auf beide Arten...........	4·00
Sommer 1877 Strážnývrch durch Z. D.	4·01

Wenn auch die Übereinstimmung der Resultate als ein ganz besonders günstiger Zufall betrachtet werden muss, so deutet sie doch immerhin auf eine constante Biegung, und sie kann um so leichter gleich 4'0 den folgenden Berechnungen zu Grunde gelegt werden, als ihr Einfluss durch die Multiplication mit sin z bedeutend verringert wird, und es sich hier überhaupt weniger um die Bestimmung von absoluten Werthen, sondern blos um ihre Änderungen handelt. Festhalten müssen wir jedoch, dass dieser Betrag der Biegung $b = 4'0$ gewissermassen als eine Function der in Rechnung genommenen Bessel'schen Refraction, deren Constante $\alpha = 60'371$ bei 0° und 760 Mm. Luftdruck ist, anzusehen ist, daher wir auch diese als Ausgangspunkt für die späteren Betrachtungen annehmen werden.

Um daher die Beobachtungsresultate vergleichbar und zur Ableitung der Refractions-Constante geeignet zu machen, müssen wir alle beobachteten Zenithdistanzen um b sin $z = 4'0$ sin z vergrössern.

Da in den Gleichungen (12) die Werthe von α identisch sein müssen, um aus ihnen α bestimmen zu können, die Beobachtungen auf einer Station jedoch nicht bei absolut gleichen atmosphärischen Zuständen ausgeführt wurden, so müssen wir noch eine zweite kleine Correction an die beobachteten Zenithdistanzen anbringen, um jene zu erhalten, die beobachtet worden wären, wenn während der ganzen Zeit der Beobachtungen die Temperatur und der Luftdruck stets gleich dem arithmetischen Mittel der beobachteten Thermo- und Barometerangaben gewesen wäre. Wir wollen diesen Zustand den „mittleren Luftzustand einer Station“ nennen. Da es sich hier jedenfalls nur um sehr kleine Änderungen der Refraction handelt, so ist es zweifellos gestattet, innerhalb dieser engen Grenzen die Refraction der Dichte der Luft proportional zu setzen.

Bezeichnen wir mit R die während der Beobachtung wirklich stattgehabte Refraction, mit R' jene beim mittleren Luftzustande, ferner den beobachteten Barometer- und Thermometerstand mit B und T, den mittleren mit B' und T', so können wir setzen

$$R' = R\frac{B'}{B[1+0{\cdot}003637(T'-T)]} \tag{14}$$

Die Differenz $R'-R$ ist dann diese Correction, welche an die beobachteten Zenithdistanzen anzubringen ist, um jene zu erhalten, die wir bei dem mittleren Luftzustande beobachtet hätten. Für R genügt ein Näherungswerth.

Jedes aus diesen so reducirten Zenithdistanzen abgeleitete Breitenresultat liefert zur Bestimmung der Refractions-Constante für den mittleren Luftzustand der Station eine Bedingungsgleichung nach (12). Jede Station liefert demnach so viele solcher Gleichungen als Sterne beobachtet wurden. Ziehen wir der Einfachheit wegen die von nördlichen Sternen abgeleiteten Bedingungsgleichungen, sowie jene aus den südlichen zusammen, so erhalten wir zwei Gleichungen, aus denen sich die Breite φ und die Refractions-Constante α leicht ergibt.

Nachdem die Wiedergabe der etwa 1200 zählenden einzelnen Beobachtungen den Umfang dieser Abhandlung über Gebühr vergrössern würde, müssen wir uns beschränken in den nun folgenden Tafeln nur die Resultate der einzelnen Beob-

achtungssätze, deren jeder aus 6, 8 manchmal auch 10 vorzüglich übereinstimmenden Beobachtungen besteht, hier einzutragen. Principiell wurde gar kein Beobachtungsresultat ignorirt.

Wir finden in den zwei ersten Columnen das Datum und den Namen des beobachteten Sternes; in den folgenden drei Reihen die Daten über den Zustand der Atmosphäre, nämlich: Luftdruck, Temperatur und Psychrometer (feuchtes Thermometer), alle diese Angaben bereits nach pag. 67 corrigirt. Dann folgt die beobachtete Zenithdistanz, respective das Mittel der beobachteten Zenithdistanzen, welche demnach für Refraction von Einfluss ist.

Die nun folgenden 4 Spalten enthalten die Rechnungsresultate, nämlich: das Mittel der auf den Meridian reducirten Zenithdistanzen, die Correction derselben wegen der Biegung und auf den mittleren Luftzustand, und endlich die in Rechnung genommene scheinbare Declination der beobachteten Sterne.

Durch entsprechende Vereinigung dieser Daten erhalten wir die in der nächsten Columne enthaltenen Werthe φ', welche den Breitenresultaten φ ohne Berücksichtigung der Refraction entsprechen, und die wir nebst den in der folgenden Reihe enthaltenen Werthen von $\operatorname{tng}\left(z-\frac{2m-1}{2}r\right)$ zur Bildung der am Schlusse einer jeden Station ersichtlichen Bedingungsgleichungen benöthigen.

Aus diesen Gleichungen sind die Werthe von φ, $\alpha(1+\alpha)$, und α berechnet.

Die zwei letzten Columnen enthalten die sich ergebenden Refractionen, nämlich die Werthe $\alpha(1+\alpha)\operatorname{tng}\left(z-\frac{2m-1}{2}r\right)$ und die Breitenresultate aus den einzelnen Sternen. Selbstverständlich gelten die Refractionen für den am oberen Rande der Tafeln ersichtlichen mittleren Luftzustand der Station.

Tafel 1.

Datum	Namen der Sterne	Zustand der Atmosphäre: Barometer	Thermometer: trocken	Thermometer: feucht	Mittel der beobacht. Z. D.	Auf den Meridian reducirte Z. D.	Correction wegen: Biegung	Correction wegen: mittleren Luftzustand	Scheinbare Declination δ	φ'	$\operatorname{tng}\left(z - \frac{2m-1}{2}r\right)$	Refraction	φ
1876 August													
	I. Grosser Priel.												
	$m = 5{\cdot}86$. Mittlerer atmosphärischer Zustand: Luftdruck = 566·85 mm, Temperatur = 9°44.												
15	α Bootis	566·9 mm	11°4	7°6	27°53'56"	27°53'13"9	+1"9	—0"2	19°49'38"5	47°42'54"1	0·529	23"2	47°43'17"3
15	α Coronae	566·6	10·8	4·6	20 36 8	20 35 0·2	1·4	—0·1	27 7 58·4	59·9	0·376	16·4	16·3
15	β Herculis	566·7	9·1	5·9	25 57 43	25 57 14·2	1·7	0·0	21 45 40·0	55·9	0·486	21·3	17·2
15	ϰ Ophiuchi	566·7	8·8	5·1	38 9 23	38 8 34·5	2·4	+0·1	9 34 5·8	42·8	0·784	34·4	17·2
15	α Ophiuchi	566·7	8·4	4·4	35 4 16	35 3 38·5	2·3	+0·1	12 39 5·7	46·6	0·701	30·7	17·3
16	β Orionis	566·6	7·5	5·2	56 3 47	56 2 34·7	3·3	+0·4	— 8 20 27·6	10·8	1·481	64·9	15·7
16	β Tauri	566·6	7·5	5·2	19 15 16	19 12 47·9	1·3	+0·1	28 30 9·8	59·1	0·349	15·3	14·4
16	α Orionis	566·9	7·5	5·6	40 19 50	40 19 28·5	2·6	+0·3	7 23 8·8	40·2	0·847	37·1	17·3
16	γ Geminorum	566·9	8·3	5·7	31 12 57	31 12 26·5	2·0	+0·1	16 30 20·4	49·0	0·605	26·5	15·5
16	α Bootis	566·9	9·8	7·6	27 54 23	27 53 12·7	1·9	0·0	19 49 38·4	53·0	0·529	23·2	16·2
16	β Herculis	567·0	8·4	5·0	25 57 41	25 57 15·0	1·7	+0·1	21 45 40·0	56·8	0·486	21·3	18·1
16	ϰ Ophuichi	567·0	7·9	5·3	38 9 36	38 8 31·9	2·4	+0·2	9 34 5·9	40·4	0·784	34·4	14·8
15	β ursae min.	566·6	11·4	7·5	26 56 20	26 56 7·7	1·8	—0·2	74 39 45·9	47 43 36·6	0·508	22·3	13·3
16	„	566·8	9·6	7·0	26 56 15	26 56 6·8	1·8	0·0	74 39 47·0	38·4	0·507	22·2	16·2
15	Polaris	567·4	8·0	3·5	42 12 20	40 54 53·2	2·7	+0·3	88 38 52·9	56·7	0·905	39·8	16·9
15	„	567·2	9·1	4·5	16 50	53·0	2·7	+0·1	52·9	57·1	0·907	39·8	17·3
15	„	567·2	8·9	4·0	20 39	52·4	2·7	+0·1	52·9	57·7	0·909	39·9	17·8
15	„	567·0	10·4	5·3	24 44	53·2	2·7	—0·1	52·9	57·1	0·912	40·0	17·1
15	„	566·9	11·8	7·8	43 36 5	51·8	2·8	—0·4	52·8	58·6	0·950	41·6	17·0
15	„	566·9	11·4	7·6	33 38	53·7	2·8	—0·3	52·7	56·5	0·949	41·6	14·5

15	"	566·9	11·4	7·6		32	30			53·9	2·8	−0·3			52·7			56·8	0·948	41·6			14·7
15	"	566·8	11·5	7·6		20	3			52·8	2·7	−0·3			52·7			58·0	0·942	41·3			16·7
16	"	566·8	10·0	7·3		31	36			52·1	2·7	−0·1			53·0			58·3	0·948	41·5			16·8
16	"	566·7	8·9	5·9		21	27			52·0	2·7	+0·1			53·0			58·2	0·942	41·3			16·9
16	"	566·7	8·9	5·9		18	22			52·9	2·7	−0·1			53·0			57·3	0·941	41·2			16·1
16	"	566·8	8·8	5·6		15	15			52·1	2·7	−0·1			53·0			58·1	0·939	41·1			17·0

Nach Gleichung (12) lauten die Bedingungs-Gleichungen

$$\varphi = 47°42'47''383 + 0{\cdot}663\alpha(1+\alpha)$$
$$\varphi = 47\ \ 43\ \ 54{\cdot}636 - 0{\cdot}872\alpha(1+\alpha)$$

woraus $\varphi = 47°43'16''43$ und $\log \alpha(1+\alpha) = 1{\cdot}64160$ resultirt.

Setzen wir für α den Näherungswerth $\alpha = 43''9 = 0{\cdot}000213$. so ist $\log(1+\alpha) = 0{\cdot}00009$ und demnach

$$\alpha = 43''804.$$

II. Bösenstein.

$m = 6{\cdot}00$. Mittlerer Luftzustand: Luftdruck $= 572^{mm}{\cdot}6$, Temperatur $+12°48$.

1876 Juli																							
28	α Coronae	570·3	10·1	8·4	20	20	3	20	18	31·2	+1·4	+0·1	27	7	57·6	47	26	30·3	0·370	16·0	47	26	46·3
28	β Herculis	571·5	7·5	5·8	25	42	58	25	40	46·8	1·7	+0·4	21	45	38·4		26	27·3	0·481	20·7			48·0
28	δ Ophiuchi	571·5	8·3	6·5	50	49	0	50	48	24·8	3·1	+0·7	−3	22	35·2		25	53·4	1·223	52·8			46·2
30	δ Ophiuchi	575·4	8·5	5·7	50	49	25	50	48	26·3	3·1	+1·0	−3	22	35·1		25	55·3	1·224	52·8			48·1
30	β Herculis	575·1	7·6	5·0	25	42	1	25	40	47·4	1·7	+0·5	21	45	38·5		26	28·1	0·481	20·7			48·8
31	α Bootis	571·8	15·2	8·8	27	37	56	27	36	42·9	1·8	−0·3	19	49	38·9		26	23·3	0·523	22·5			45·8
31	β ursae min.	571·7	14·6	9·9	27	12	52	27	12	38·7	1·8	−0·2	74	39	47·7	47	27	8·4	0·514	22·1			46·3
31	γ ursae min.	571·9	13·4	9·8	24	49	38	24	49	26·4	1·6	−0·1	72	16	35·4			7·5	0·462	19·9			47·6
28	Polaris	570·3	9·0	7·8	43	36	28	41	11	17·2	2·8	+0·4	88	38	48·7			28·3	0·951	41·0			47·3
30	"	574·9	9·4	7·0	43	37	48			18·9	2·8	+0·6			49·1			26·8	0·951	41·0			45·8
31	"	573·3	12·6	6·6	42	12	48			20·0	2·7	0·0			49·5			26·8	0·905	39·0			47·8
31	"	573·4	13·2	6·6		18	34			20·5	2·7	−0·1			49·5			26·4	0·909	39·2			47·2
31	"	573·4	13·8	6·6		22	27			21·8	2·7	−0·1			49·5			25·1	0·911	39·3			45·8
31	"	573·4	14·7	6·6		27	20			22·0	2·7	−0·3			49·5			25·1	0·913	39·4			45·7
31	"	572·3	16·4	8·6	43	53	7			18·2	2·8	−0·6			49·4			29·0	0·960	41·4			47·6

Datum	Namen der Sterne	Zustand der Atmosphäre: Barometer	Thermometer: trocken	Thermometer: feucht	Mittel der beobacht. Z. D.	Auf den Meridian reducirte Z. D.	Correction wegen: Biegung	Correction wegen: mittleren Luftzustand	Scheinbare Declination δ	φ'	$\operatorname{tng}\left(z-\frac{2m-1}{2}r\right)$	Refraction	φ
31	Polaris	572·1 mm	16°6	9°5	43°53'32"	41°11'18·1	+2"8	—0"7	88°38'49·4	47°27 29"2	0·960	41"4	47°26'47"8
31	"	572·1	16·9	9·8	53 39	18·6	2·8	—0·7	49·4	28·7	0·960	41·4	47·3
31	"	572·0	16·8	9·3	53 33	15·7	2·8	—0·7	49·4	31·6	0·960	41·4	50·2

Bedingungsgleichungen nach (12)

$$\varphi = 47°26'16"283 + 0·717\alpha(1+\alpha)$$
$$\varphi = 47\ 27\ 24·408 — 0·863\alpha(1+\alpha)$$

daraus $\varphi = 47°26'47"2$ und $\log \alpha(1+\alpha) = 1·63465$.

Setzen wir näherungsweise $\alpha = 43"2 = 0·00021$, so ist $\log(1+\alpha) = 0·00009$ und $\alpha = 43"108$.

III. Bürgas.

$m = 5·73$. Mittlerer Luftzustand: Luftdruck = 586·0, Temperatur +11°05.

Datum 1876 Juli	Namen der Sterne	Barometer	trocken	feucht	Mittel der beobacht. Z. D.	Auf den Meridian reducirte Z. D.	Biegung	mittleren Luftzustand	Scheinbare Declination δ	φ'	$\operatorname{tng}\left(z-\frac{2m-1}{2}r\right)$	Refraction	φ
22	λ Aquilae	585·5	4·4	3·7	52 43 4	52 42 17·8	+3·2	+1·4	— 5 4 2·2	47 38 20·2	1·310	59·2	47 39 19·4
22	β Cygni	585·4	4·8	4·4	19 58 16	19 56 56·9	1·4	+0·4	27 42 2·9	39 1·6	0·363	16·4	18·0
23	β Librae	586·0	12·2	7·2	56 34 43	56 33 45·2	3·3	—0·3	— 8 55 41·4	38 6·8	1·510	68·2	15·0
23	α Coronae	586·3	11·4	6·3	20 32 27	20 31 2·2	1·4	0·0	27 7 57·2	39 0·8	0·374	16·9	17·7
22	χ Draconis	585·5	4·8	3·4	25 1 41	25 1 4·9	1·7	+0·5	72 40 43·6	39 36·5	0·466	21·1	15·4
23	β ursae min.	587·5	12·6	8·6	27 1 4	27 0 6·0	1·8	—0·1	74 39 47·7	39 40·0	0·509	23·0	17·0
22	Polaris	585·3	4·4	3·8	41 53 59	40 58 48·1	2·7	+1·0	88 38 47·8	39 56·0	0·895	40·5	15·5
23	"	586·4	14·8	10·3	43 38 42	43·2	2·8	—0·6	48·1	40 2·7	0·952	43·0	19·7
23	"	586·5	14·4	10·2	40 3	44·2	2·8	—0·5	48·1	40 1·6	0·953	43·1	18·5

23	„	586·5	14·0	10·1	40 48	44·0	2·8	—0·4	48·1	40 1·7	0·953	43·1		18·6
23	„	586·3	13·9	10·0	40 57	44·5	2·8	—0·4	48·1	40 1·2	0·953	43·1		18·1
23	„	586·2	13·8	10·0	41 7	43·6	2·8	—0·4	48·1	40 2·1	0·953	43·1		19·0
23	„	586·2	13·9	10·1	41 5	45·8	2·8	—0·4	48·1	39 58·9	0·953	43·1		16·8
23	„	586·2	13·3	9·5	40 51	45·7	2·8	—0·3	48·1	39 59·9	0·953	43·1		16·8
23	„	586·2	13·0	9·4	40 29	45·2	2·8	—0·3	48·1	40 0·4	0·953	43·1		17·3

Bedingungsgleichungen nach (12)

$$\varphi = 47°38'37"350+0\cdot889\alpha(1+\alpha)$$

$$\varphi = 47\ \ 39\ \ 56\cdot545-0\cdot863\alpha(1+\alpha)$$

daraus $\varphi = 47°39'17"5$ und $\log \alpha(1+\alpha) = 1\cdot65514$.

Setzen wir näherungsweise $\alpha = 45"1 = 0\cdot00022$, so ist $\log(1+\alpha) = 0\cdot00010$ und $\alpha = 45"190$.

IV. Schneekoppe.[1]

$m = 5\cdot16$. Mittlerer Luftzustand: Luftdruck $= 630\overset{mm}{\cdot}7$, Temperatur $+8°03$.

1877 August														
6	α Tauri	631·0	5·6	3·9	34 31 34	34 27 55·5	+2·2	+0·3	16 15 50·9	50 43 48·9	0·687	34·2	50 44	23·1
6	β Orionis	631·0	6·3	4·7	59 7 25	59 3 17·3	3·4	+0·6	— 8 20 24·9	42 56·4	1·665	82·9		19·3
6	α „	631·1	7·9	6·5	43 20 38	43 20 21·9	2·7	0·0	7 23 8·2	43 32·8	0·942	46·9		19·7
6	α Bootis	631·7	11·0	9·5	30 55 33	30 54 31·9	2·1	—0·3	19 49 18·5	43 52·2	0·598	29·8		22·0
6	α Serpentis	631·2	8·4	7·0	44 0 21	43 54 47·1	2·8	0·0	6 48 42·2	43 32·1	0·964	48·0		20·1
6	δ Ophinchi	631·3	7°9	6·3	54 6 7	54 5 53·0	3·2	+0·1	— 3 22 44·4	43 11·9	1·377	68·5		20"4
6	β Herculis	631·3	7·4	5·7	28 59 11	28 58 20·8	1·9	+0·1	21 45 31·2	43 54·0	0·553	27·5		21·5
6	ζ Herculis	631·4	6·9	5·3	18 55 9	18 54 26·0	1·3	+0·1	31 49 37·1	44 4·5	0·342	17·0		21·5
7	α Cetti	630·3	7·9	5·8	47 7 3	47 6 42·4	2·9	0·0	3 36 41·9	43 27·2	1·074	53·5		20·7
7	α Tauri	630·3	9·1	6·8	34 28 13	34 27 53·2	2·2	—0·2	16 15 51·0	43 46·2	0·685	34·1		20·3
7	β Orionis	630·4	9·8	7·3	59 4 6	59 3 20·4	3·4	—0·6	— 8 20 24·7	42 58·5	1·662	82·7		21·2
7	β Tauri	630·2	10·2	7·6	22 14 22	22 13 45·6	1·5	—0·2	28 30 12·5	43 59·4	0·408	20·3		19·7
7	α Orionis	630·2	11·1	7·9	43 21 0	43 20 23·4	2·7	—0·6	7 23 8·3	43 33·8	0·942	46·9		20·7
7	α Canis maj.	630·0	12·5	8·5	67 15 48	67 15 7·2	3·7	—2·0	—16 32 42·5	42 26·4	2·369	117·9		24·3
6	β ursae min.	631·4	11·5	9·0	23 55 5	23 54 49·3	1·6	—0·3	74 39 31·8	50 44 41·2	0·443	22·0		19·2
6	„	631·4	11·5	8·9	23 55 40	23 54 48·5	1·6	—0·3	74 39 31·8	42·0	0·443	22·1		19·9
6	Polaris	630·3	2·5	1·9	38 2 28	37 54 8·4	2·4	+0·8	88 39 11·4	59·8	0·781	38·9		20·9
6	„	630 4	2·6	1·9	5 19	8·0	2·4	+0·8	11·4	60·2	0·782	38·9		21·3
6	„	630·6	3·8	2·2	8 52	7·3	2·4	+0·6	11·4	61·1	0·784	39·0		22·1

Datum	Namen der Sterne	Zustand der Atmosphäre: Barometer	Zustand der Atmosphäre: Thermometer trocken	Zustand der Atmosphäre: Thermometer feucht	Mittel der beobacht. Z. D.	Auf den Meridian reducirte Z. D.	Correction wegen Biegung	Correction wegen mittleren Luftzustand	Scheinbare Declination δ	φ'	$\operatorname{tng}\left(z-\frac{2m-1}{2}r\right)$	Refraction	φ
	Polaris	mm											
6	"	630·6	3°9	2°4	°11'55"	37°54' 7·2	+2·4	+0·6	—88°39'11"4	50°44'61·2	0·785	39"1	50°44'22"1
6	"	631·7	11·0	9·5	40 31 40	6·1	2·6	—0·4	11 3	63·0	0·853	42·5	21·5
7	"	630·3	6·3	5·8	37 59 18	9·0	2·4	+0·2	11·6	60·0	0·780	38·8	21·2
7	"	630·3	7·6	5·8	38 0 56	8·8	2·4	0·0	11·6	60·4	0·780	38·8	21·6
7	"	630·4	8·2	6·1	5 12	8·5	2·4	—0·1	11·6	60·8	0·782	38·9	21·9
7	"	630·3	8·7	6·4	9 48	9·8	2·4	—0·1	11·6	59·5	0·785	39·0	20·5
7	"	630·3	8·5	6·3	13 0	9·1	2·4	—0·1	11·6	60·2	0·786	39·1	21·1
7	"	630·2	8·6	6·5	15 32	8·1	2·4	—0·1	11·6	60·2	0·787	38·2	21·0

Bedingungsgleichungen nach (12) $\varphi = 50°43'30''307 + 1\cdot019\alpha(1+\alpha)$
$\varphi = 50\;44\;57\cdot662 - 0\cdot736\alpha(1+\alpha)$

daraus $\varphi = 50°44'21''0$ und $\log \alpha(1+\alpha) = 1\cdot69701$.

Setzen wir näherungsweise $\alpha = 49''8 = 0\cdot00024$, so ist $\log(1+\alpha) = 0\cdot00010$ und $\alpha = 49''763$.

[1] Im Jahre 1863 wurde durch den Herrn Generallieutenant Dr. J. J. Baeyer die Polhöhe: Schneekoppe (Standpunkt preussischer Pfeiler) gleich 50°44'20"5 gefunden. (Siehe „Astronomische Ortsbestimmungen für die europäische Gradmessung aus den Jahren 1857—1866", von Dr. J. J. Baeyer). Nachdem die Beobachtungen 1877 auf dem Pfeiler der Landesvermessung, welcher 26·2 Meter westlich und 18·1 Meter nördlich des preussischen Pfeilers liegt, ausgeführt wurden, so müssen, da eine Bogensecunde der Breite 30·9 Meter entspricht, 0"6 von dem Resultate 1877 abgezogen werden, um es mit jenem Baeyer's vergleichbar zu machen. Wir erhalten daher als Breite der Schneekoppe

1863 $\varphi = 50°44'20''5$
1877 $\varphi = 50\;44\;20\cdot4$

V. Kessel.

$m = 5\cdot16$. Mittlerer Luftzustand: Luftdruck $= 641\overset{mm}{\cdot}9$, Temperatur $+13°57$.

Aug. 1877														
11	α Tauri	641·7	13·3	10·3	34 29 14	34 28 47·5	+2·2	0·0	16 15 51·4	50 44 41·1	0·686	34·5	50 45	15·6
13	"	641·9	11·8	10·7	34 29 7	34 28 46·9	2·2	+0·2	16 15 51·6	44 40·9	0·686	34·5		15·4
13	β Orionis	641·9	13·7	12·2	59 4 51	59 4 8·6	3·4	0·0	— 8 20 23·9	43 48·1	1·662	83·5		11·6
13	β Tauri	642·1	13·3	12·1	22 15 15	22 14 35·9	1·5	0·0	28 30 12·6	44 50·2	0·409	20·5		10·7
13	α Orionis	642·1	14·9	12·6	43 21 52	43 21 13·6	2·7	—0·2	7 23 8·8	44 24·9	0·942	47·4		12·3
13	α Canis maj.	641·9	15·5	12·8	67 16 42	67 15 56·8	3·7	—0·8	—16 32 41·5	43 18·2	2·371	119·1		17·3
11	Polaris refl.	641·7	11·0	10·0	38 11 16	37 53 13·3	—2·4	+0·3	88 39 12·6	45 53·4	0·785	39·5		13·9
13	Polaris direct	642·0	12·3	11·1	24 8	15·8	+2·5	+0·2	13·0	54·5	0·791	39·8		14·7
13	"	641·9	12·5	11·1	27 16	16·5	2·5	+0·2	13·0	53·8	0·793	39·8		14·0
13	"	642·1	14·8	12·5	51 41	18·1	2·5	—0·2	13·1	52·7	0·804	40·4		12·3
13	"	642·1	14·8	12·5	55 17	16·1	2·5	—0·2	13·1	54·7	0·806	40·5		14·2
13	"	641·9	15·0	12·5	58 41	16·4	2·5	—0·2	13·1	54·4	0·808	40·6		13·8

Bedingungsgleichungen nach (12)

$$\varphi = 50°44'17''233 + 1\cdot126\,\alpha(1+\alpha)$$

$$\varphi = 50\ 45\ 53\cdot917 - 0\cdot798\,\alpha(1+\alpha)$$

daraus $\varphi = 50°45'13''8$ und $\log \alpha(1+\alpha) = 1\cdot70114$.

Setzen wir näherungsweise $\alpha = 50''3 = 0\cdot00024$, so ist $\log(1+\alpha) = 0\cdot00010$ und $\alpha = 50''239$.

VI. Buchberg.

$m = 5\cdot06$. Mittlerer Luftzustand: Luftdruck $654\overset{mm}{\cdot}0$, Temperatur $= +10°61$.

1876 Aug. Sept.														
31	γ Geminorum	648·0	12·3	8·6	31 24 46	31 24 17·9	+2·1	—0·5	16 30 20·7	47 54 40·2	0·610	31·2	47 55	11·4
31	α Canis min.	647·5	13·8	9·5	42 22 24	42 21 46·9	2·7	—1·0	5 32 36·4	25·0	0·910	46·6		11·6
31	β Geminorum	647·4	14·3	10·1	19 36 2	19 32 23·6	1·3	—0·4	28 19 28·4	52·9	0·356	18·2		11·1
2	α Orionis	654·0	7·1	4·5	40 32 41	40 31 16·3	2·6	+0·6	7 23 9·8	29·3	0·854	43·7		13·0
2	γ Geminorum	653·8	7·4	4·7	31 24 43	31 24 19·3	2·1	+0·4	16 30 20 7	47 54 42·5	0·610	31·2	47 55	13·7
2	α Canis min.	653·5	8·3	5·6	42 22 27	42 21 45·7	2·7	+0·4	5 32 36·4	25·2	0·910	46·6		11·8

Datum	Namen der Sterne	Zustand der Atmosphäre: Barometer	Thermometer: trocken	Thermometer: feucht	Mittel der beobacht. Z. D.	Auf den Meridian reducirte Z. D.	Correction wegen: Biegung	Correction wegen: mittleren Luftzustand	Scheinbare Declination δ	φ'	$\operatorname{tng}\left(z-\frac{2m-1}{2}r\right)$	Refraction	φ
2	β Geminorum	653·5 mm	8°6	5°8	19°36'20"	19°35'24"2	+1"3	—0"3	28°19'28"3	53"5	0·356	18·2	11'7
2	α Bootis	652·4	11·4	8·9	28 5 30	28 5 5·9	1·9	—0·1	19 49 37·5	45·2	0·533	27·3	12·5
2	α Coronae	652·4	10·8	8·6	20 47 35	20 46 54·0	1·4	—0·1	27 7 58·2	53·5	0·379	19·4	12·9
2	β ursae min.	652·3	11·1	8·8	26 44 12	26 44 4·8	1·8	—0·1	74 39 44·1	47°55'37·6	0·503	25·8	11·8
31	Polaris	648·0	12·3	8·7	41 45 11	40 42 58·7	2·6	—0·7	88 38 57·6	57·0	0·891	45·6	11·4
31	„	647·7	13·0	9·2	41 54 51	59·7	2·6	—0·8	57·6	56·1	0·896	45·9	10·2
31	„	647·6	13·4	9·3	41 58 39	56·4	2·6	—0·9	57·6	59·5	0·898	46·0	13·5
31	„	647·5	13·6	9·9	42 2 37	57·6	2·6	—1·0	57·6	58·4	0·900	46·1	12·3
1	„	648·8	15·4	10·8	43 2 27	52·7	2·7	—1·2	57·9	63·7	0·932	47·7	16·0
2	„	654·0	6·6	4·0	41 41 16	55·8	2·6	+0·7	58·3	59·2	0·889	45·5	13·7
2	„	653·8	7·1	4·4	46 5	56·9	2·6	+0·6	58·3	58·2	0·891	45·6	12·6
2	„	653·7	7·5	4·8	55 22	57·5	2·6	+0·5	58·3	57·7	0·896	45·9	11·8
2	„	653·6	8·4	5·1	42 59 32	55·6	2·7	+0·4	58·3	59·6	0·930	47·6	12·0
2	„	652·1	10·3	8·4	57 9	57·3	2·7	—0·1	58·0	58·1	0·929	47·6	10·5
2	„	652·0	10·2	8·3	54 10	57·3	2·7	—0·1	58·0	58·1	0·927	47·5	10·6

Bedingungsgleichungen nach (12)

$$\varphi = 47°54'40"811 + 0·613\alpha(1+\alpha)$$

$$\varphi = 47\ 55\ 56·933 - 0·874\alpha(1+\alpha)$$

daraus $\varphi = 47°55'12"2$ und $\log \alpha(\alpha+1) = 1·70920$.

Setzen wir näherungsweise $\alpha = 51"2 = 0·00024$, so ist $\log(1+\alpha) = 0·00010$ und $\alpha = 51"204$.

VII. Ješken.

$m = 4{\cdot}96$. Mittlerer Luftzustand: Luftdruck $= 676\overset{mm}{\cdot}7$, Temperatur $= +12{\cdot}55$.

1877 Aug.														
16	μ Herculis	675·6	14·9	12·4	22 58 9	22 55 58·8	+1·6	—0·2	27 47 41·0	50 43 41·2	0·424	22·2	50 44	3·4
18	α Coronae	676·7	13·1	11·9	23 36 34	23 25 52·3	1·6	0·0	27 7 45·6	43 39·5	0·437	22·8		2·3
18	δ Ophiuchi	676·7	12·5	11·1	54 5 53	54 5 31·6	3·2	0·0	— 3 22 44·0	42 50·8	1·376	72·0		2·8
18	β Herculis	676·7	12·6	11·2	28 58 50	28 58 1·5	1·9	0·0	21 45 32·0	43 35·4	0·553	29·0		4·4
18	ζ Herculis	676·7	12·4	10·2	18 56 12	18 54 5·6	1·3	0·0	31 49 38·1	43 45·0	0·343	17·9		2·9
18	α Ophiuchi	676·6	12·0	9·9	38 4 52	38 4 16·1	2·5	+0·1	12 39 3·6	43 22·6	0·782	40·9		3·5
18	λ Aquilae	676·8	11·4	9·8	55 47 28	55 46 38·1	3·3	+0·3	— 5 3 53·9	42 47·8	1·466	76·7		4·5
19	β Tauri	677·0	12·4	10·9	22 14 14	22 13 25·8	1·5	0·0	28 30 12·8	43 40·1	0·408	21·4		1·5
19	α Orionis	677·0	13·1	11·4	43 21 53	43 20 1·8	2·7	—0·1	7 23 9·2	43 13·6	0·943	49·2		2·8
19	α Orionis	677·0	13·5	11·8	43 20 21	43 20 1·7	2·7	—0·2	7 23 9·2	43 13·4	0·942	49·3		2·7
18	Polaris	676·6	13·0	11·3	40 35 42	37 54 23·3	2·6	—0·1	88·39 14·2	50 44 48·4	0·855	44·7		3·7
18	„	676·4	14·8	12·5	35 37	23·4	2·6	—0·4	14·3	48·7	0·855	44·7		4·0
18	„	676·7	12·9	10·5	18 16	25·7	2·6	—0·1	14·2	46·0	0·845	44·3		1·7
18	„	676·7	12·1	10·0	39 55 59	25·8	2·6	+0·1	14·1	45·6	0·836	43·7		1·9
18	„	676·8	11·5	10·1	29 56	25·4	2·5	+0·2	14·1	46·0	0·823	43·0		3·0
19	„	676·9	12·0	9·6	38 6 12	27·6	2·5	+0·1	14·5	44·3	0·788	41·0		3·3
19	„	677·0	10·8	9·6	8 15	28·5	2·5	+0·3	14·5	43·8	0·784	41·0		2·8
19	„	676·9	10·9	9·8	17 38	25·9	2·5	+0·3	14·5	45·8	0·788	41·2		4·6

Bedingungsgleichungen nach (12)

$$\varphi = 50°43'22''940+0{\cdot}767\alpha(1+\alpha)$$
$$\varphi = 50\ 44\ 46{\cdot}075-0{\cdot}822\alpha(1+\alpha)$$

daraus

$$\varphi = 50°44'3''1 \text{ und } \log\alpha(1+\alpha) = 1{\cdot}71866.$$

Setzen wir näherungsweise $\alpha = 52''3 = 0{\cdot}00025$, so ist $\log(1+\alpha) = 0{\cdot}00011$ und

$$\alpha = 52''306.$$

Datum	Namen der Sterne	Zustand der Atmosphäre: Barometer	Thermometer: trocken	Thermometer: feucht	Mittel der beobacht. Z. D.	Auf den Meridian reducirte Z. D.	Correction wegen: Biegung	Correction wegen: mittleren Luftzustand	Scheinbare Declination δ	φ'	$\mathrm{tng}\left(z-\frac{2m-1}{2}r\right)$	Refraction	φ
	VIII. Lietzen.												
1876 Aug.	$m = 5\cdot06$. Mittlerer Luftzustand: Luftdruck $= 707\overset{mm}{\cdot}8$, Temperatur $= +23°3$.												
3	δ Ophiuchi	705·2 mm	18°8	17°3	50°56'17"	50°55'43"7	+3"1	+0"8	— 3°22'34"9	47°33' 2"7	1"230	62"9	47°33' 5"6
3	γ Herculis	705·6	18·6	16·9	28 7 33	28 6 55·6	1·9	+0·4	19 26 40·9	33 38·8	0·534	27·3	6·1
4	α Bootis	708·3	25·6	18·3	27 44 54	27 44 1·6	1·8	—0·2	19 49 38·6	33 41·8	0·526	26·9	8·7
4	β Librae	708·2	23·0	17·8	56 29 12	56 28 24·6	2·5	+0·1	— 8 55 39·8	32 47·4	1·505	76·9	4·3
4	α Coronae	708·4	22 4	17·6	20 26 22	20 25 48·4	1·4	+0·1	27 7 58·1	33 48·0	0·372	19·0	7·0
4	β ursae min.	708·3	23·9	17·9	27 5 25	27 5 15·2	1·8	0·0	74 39 47·6	47 34 30·6	0·511	26·1	4·5
4	Polaris	708·4	25·6	17·4	43 45 35	41 3 51·8	2·8	—0·3	88 38 50·2	34 55·9	0·956	48·8	7·1
4	„	708·3	25·2	17·7	45 6	51·3	2·8	+0·4	50·2	55·7	0·955	48·8	6·9
4	„	708·3	24·6	18·1	42 46	52·0	2·8	—0·2	50·2	56·6	0·954	48 7	7 9
4	„	708·3	24·4	18·0	41 49	52·5	2·8	—0·1	50·2	55·0	0·954	48·7	6·3
4	„	708·3	24·1	18·0	40 53	53·5	2·8	—0·1	50·2	54·0	0·953	48·7	5·3

Bedingungsgleichungen nach (12)

$$\varphi = 47°33'23"740 + 0\cdot833\alpha(1+\alpha)$$

$$\varphi = 47\ 34\ 51\cdot300 - 0\cdot881\alpha(1+\alpha)$$

daraus $\varphi = 47°33'6"3$ und $\log \alpha(1+\alpha) = 1\cdot70830$.

Setzen wir näherungsweise $\alpha = 51"1 = 0\cdot00025$, so ist $\log(1+\alpha) = 0\cdot00011$ und $\alpha = 51"073$.

IX. Gottschalling (*a*).

$m = 4\cdot69$. Mittlerer Luftzustand: Luftdruck = 735 3, Temperatur 17°74.

1876 Sept.													
4	α Bootis	735·0	21·4	14·0	28 25 35	28 23 32·1	+1·9	—0·4	19 49 37·4	48 13 11·0	0·541	29·7	48 13 40·7
4	α Coronae	735·7	19·8	14·4	21 5 56	21 5 22·0	1·4	—0·1	27 7 58·0	13 21·3	0·385	21·1	42·4
4	β Herculis	735·3	18·1	13 1	26 28 18	26 27 35·3	1·8	—0·1	21 45 40·5	13 17 5	0·497	27·3	44 8
5	β Orionis	735·9	9·2	8·9	56 33 25	56 32 37·2	3·3	+2·8	— 8 20 25·7	12 17·6	1 510	82·8	40·4
5	β Tauri	735·9	9·3	8·9	19 43 55	19 43 8·5	1·3	+0·7	28 30 10·6	13 21·1	0·358	19 6	40 7
5	α Orionis	735·9	9 3	9·2	40 50 40	40 49 40·6	2 6	+1·6	7 23 10·0	12 54·8	0·863	47·3	42 1
5	α Canis min.	735·6	13 0	11·0	42 40 46	42 40 12·6	2·7	+0·8	5 32 36·4	12 52·5	0·920	50·5	43·2
5	β Geminorum	735·7	13·6	11·4	19 54 29	19 53 52·3	1 3	+0·3	28 19 28·0	13 21·9	0·362	19·8	41·7
5	α Bootis	734·0	23·8	17 0	28 24 18	28 23 36·4	1·9	—0 8	19 49 37·2	13 14·7	0·540	29 6	44 3
5	α Coronae	733·7	25·0	18·1	21 6 18	21 5 23 8	1·4	—0·6	27 7 58·0	13 22·6	0 386	21·1	43·7
5	β Herculis	733·6	22·8	17·6	26 28 16	26 27 36·5	1·8	—0·6	21 45 40·5	13 18·2	0 497	27·3	45 5
4	β ursae min.	736 0	21·1	14·0	26 25 49	26 25 33 1	1·8	—0·4	74 39 43·7	18 14 9·2	0 496	27·2	42 0
5	„	733·7	25·3	17·8	26 25 35	26 25 33·2	1·8	—0 8	74 39 43·5	9·3	0 496	27·2	42·1
4	Polaris	735·8	20·8	14·1	42 56 55	40 24 22·3	2 7	—0·6	88 38 58·7	34·3	0·929	51·0	43·3
4	„	735·7	19·4	14·4	48 12	24·9	2·7	—0·3	58·7	31·4	0·924	50·7	40·7
4	„	735·6	19·0	14·5	46 54	25 6	2·7	—0·3	58 7	30·7	0 924	50·7	40·0
4	„	735·5	18·6	14 5	44 43	24·1	2·7	—0·2	58·7	32·1	0·923	50·6	41·5
5	„	736 0	10·0	9·3	41 22 49	22·1	2·6	+1·5	59·2	33·0	0·879	48·2	44·8
5	„	736·0	9·9	9·3	25 6	23·9	2·6	+1·5	59·2	31·2	0·881	48·3	42·9
5	„	735·9	10·2	9·8	33 29	23 1	2·6	+1·4	59·2	32·1	0·885	48·5	43·6
5	„	735·8	10·6	9·9	37 25	21·0	2·6	+1·4	59·2	34·3	0 887	48·6	44·7
5	„	733·6	25·4	18·2	42 56 4	23 6	2·7	—1·3	59·0	34·0	0·929	50·9	43·1
5	„	733·7	25·1	18·1	49 16	25·0	2·7	—1·4	58 9	32·6	0·925	50·7	41·9
5	„	733·6	25·1	18·1	47 10	23·5	2·7	—1·5	58·9	34·2	0·924	50·7	43·5

Bedingungsgleichungen nach (12)

$$\varphi = 48^\circ 13' \ 8''473 + 0\cdot624\,\alpha(1+\alpha)$$
$$\varphi = 48 \ \ 14 \ \ 29\cdot100 - 0\cdot846\,\alpha(1+\alpha)$$

daraus $\varphi = 48^\circ 13' 42''70$ und $\log \alpha(1+\alpha) = 1\cdot73916$.

Setzen wir näherungsweise $\alpha = 54''9 = 0\cdot00027$, so ist $\log(1+\alpha) = 0\cdot00012$ und $\alpha = 54''833$.

Datum	Namen der Sterne	Zustand der Atmosphäre: Barometer	Thermometer: trocken	Thermometer: feucht	Mittel der beobacht. Z. D.	Auf den Meridian reducirte Z. D.	Correction wegen: Biegung	Correction wegen: mittleren Luftzustand	Scheinbare Declination δ	φ'	$\operatorname{tng}\left(z-\frac{2m-1}{2}r\right)$	Refraction	φ
	X. Gottschaling (*b*). (Morgenbeobachtungen.)												
Sept. 1876	$m = 4\cdot45$. Mittlerer Luftzustand: Luftdruck $= 735\overset{mm}{\cdot}8$, Temperatur 10°57.												
5	β Orionis	735·9 mm	9°2	8°9	56°33'25"	56°32'37"2	+3"3	+0"4	— 8°20'25"7	48°12'15"2	1"510	87"4	48°13'42"6
5	β Tauri	735·9	9·3	8·9	19 43 55	19 43 8·5	1·3	+0 1	28 30 10·6	13 20·5	0 358	20·7	41·2
5	α Orionis	735·9	9·3	9·2	40 50 40	40 49 40·6	2·6	+0·3	7 23 10·0	12 53·5	0 863	50 0	43·5
5	α Canis min.	735·6	13·0	11·0	42 40 46	42 40 12·6	2·7	—0 5	5 32 36·4	12 51·2	0 920	53·3	44·5
5	β Geminorum	735·7	13·6	11·4	19 54 29	19 53 52·3	1·3	—0 2	28 19 28·0	13 21 4	0·362	20 9	42·3
5	Polaris	736·0	10·0	9 3	41 22 49	40 24 22·1	2·6	+0·1	88 38 59·2	14 34·4	0 879	50·9	43·5
5	„	736·0	9 9	9·3	25 6	23·9	2·6	+0·1	59·2	14 32·6	0·881	51·0	41·6
5	„	735·9	10·2	9·8	33 29	23·1	2 6	+0·1	59·2	14 33·4	0·885	51·2	42·2
5	„	735·8	10·6	9·9	37 25	21·0	2·6	0·0	59·2	14 35·6	0·887	51·4	44·2

Bedingungsgleichungen nach (12)

$$\varphi = 48°12'56"360 + 0\cdot803\alpha(1+\alpha)$$
$$\varphi = 48\ 14\ 34\cdot000 - 0\cdot883\alpha(1+\alpha)$$

daraus $\varphi = 48°13'42"86$ und $\log \alpha(1+\alpha) = 1\cdot76277$.

Setzen wir näherungsweise $\alpha = 57"9 = 0\cdot00028$, so ist $\log(1+\alpha) = 0\cdot00012$ und

$$\alpha = 57"896.$$

XI. Gottschaling (*o*). (Nachmittagsbeobachtungen.)

$m = 4\cdot86$. Mittlerer Luftzustand: Luftdruck $= 735\overset{mm}{\cdot}1$, Temperatur $= +22°00$.

Sept. 1876												
4	α Bootis	735·0	21·4	14 0	28 25 35	28 23 32 1	+1·9	+0·1	19 49 37·4	48 13 11·5	0·514	28·5	48 13 40·0
4	α Coronae	735·7	19·8	14·4	21 5 56	21 5 22·0	1·4	+0·2	27 7 58·0	21·6	0·385	20·3	41·9
4	β Herculis	735·3	18·1	13·1	26 28 18	26 27 35·3	1·8	+0·4	21 45 40·5	18·0	0 497	26·2	44·2
5	α Bootis	734 0	23·8	17·0	28 24 18	28 23 36·4	1·9	—0·2	19 49 37·2	15 3	0 540	28·5	43·8
5	α Coronae	733·7	25·0	18·1	21 6 18	21 5 23·8	1·4	—0·2	27 7 58·0	23·0	0·386	20·3	43 3
5	β Herculis	733·6	22·8	17·6	26 28 16	26 27 36·5	1·8	—0·1	21 45 40·5	18·7	0·497	26·2	44·9
4	β ursae min.	736·0	21·1	14·0	26 25 49	26 25 33·1	1·8	+0·1	74 39 43·7	48 14 8·7	0·496	26·2	42 5
5	„	733·7	25·3	17·8	26 25 35	26 25 33·2	1·8	—0·4	74 39 43·5	8·9	0·496	26·2	42·7
4	Polaris	735·8	20·8	14·1	42 56 55	40 24 22·3	2·7	+0·3	88 38 58·7	33 4	0·929	49·0	44 4
4	„	735 7	19·4	14·4	48 12	24·9	2·7	+0·5	58·7	30·6	0·924	48·8	41 8
4	„	735·6	19·0	14·5	46 54	25·6	2·7	+0·6	58·7	29·8	0·924	48·8	41·0
4	„	735·5	18·6	14·5	44 43	24·1	2·7	+0·6	58·7	31·3	0·923	48 7	42 6
5	„	733·6	25·4	18·2	56 4	23·6	2·7	—0·7	59·0	33 4	0·929	49·0	44 4
5	„	733·7	25·1	18·1	49 16	25·0	2·7	—0·7	58·9	31 9	0·925	48·8	43 1
5	„	733·6	25·1	18·1	47 10	23·5	2·7	—0·8	58·9	33·5	0 924	48·8	44 7

Bedingungsgleichungen nach (12)

$$\varphi = 48°13'18''017 + 0\cdot474\alpha(1+\alpha)$$

$$\varphi = 48\ 14\ 26\cdot833 - 0\cdot830\alpha(1+\alpha)$$

daraus

$$\varphi = 48°13'43''0 \text{ und } \log\alpha(1+\alpha) = 1\cdot72241.$$

Setzen wir näherungsweise

$$\alpha = 52''7 = 0\cdot00024,$$

so ist

$$\log(1+\alpha) = 0\cdot00010 \text{ und } \alpha = 52''761.$$

Wenn sich die Refractions-Constante proportional der Dichte der Luft ändert, so müssen die so eben gefundenen Werthe von α übereinstimmend sein mit jenen, die wir von der Refractions-Constante bei 0° Temperatur und 760 Mm. Luftdruck ableiten können. Wir haben (pag. 69) diese gleich 60ʺ371 angenommen und diesen Werth insofern als Normalwerth angenommen, als wir mit demselben die Biegung des Fernrohres abgeleitet und in Rechnung genommen haben.

Für den Barometerstand B und die Temperatur T ist die Refractions-Constante α, wenn wir den Ausdehnungs-Coëfficienten der Luft für 1° gleich 0·003665 annehmen, bekanntlich

$$\alpha = 60''371 \frac{B}{760(1+0{\cdot}003665\,T)}. \qquad (15)$$

Führen wir diese Rechnung für die eilf Stationen durch und stellen wir die so abgeleiteten Werthe den vorhin berechneten in der nun folgenden Tabelle II entgegen, indem wir gleichzeitig in derselben alle jene Factoren, die möglicherweise auf α von Einfluss sein können, zusammenstellen wollen. Nach dem Numero und Namen der Station finden wir die absolute Höhe der Station über dem Meere, den Luftdruck und die Temperatur. Die folgenden vier Rubriken enthalten die Angaben, die sich auf den Feuchtigkeitszustand der Luft beziehen und die das Mittel aus den während der einzelnen Beobachtungen gemachten Bestimmungen sind, und zwar die psychrometrische Differenz in Celsius, die relative Feuchtigkeit in Percenten, den Dunstdruck in Millimetern und endlich das Gewicht des in 1 Cubicmeter enthaltenen Wasserdampfes. Die nächsten zwei Rubriken enthalten die Werthe α und α' der Refractions-Constante, wie wir sie aus den Beobachtungen berechnet und von der Bessel'schen Constante nach der Proportionalität der Dichte abgeleitet haben; die letzte Columne gibt endlich den Unterschied α—α'.

Tafel II.

Numero	Namen	Höhe üb. d. Meere in Metern	Barometer in Millimetern	Thermometer Celsius	Psychrometrische Differenz	Relat. Feuchtigkeit in Percenten	Dunstdruck in Millimetern	Gewicht d. Wasserdampfes in 1 Cmt.	Aus den Beobachtungen berechn. α	Von d. Bessel'sch. Const. abgeleit. α'	Differenz α—α'
I	Priel	2515	556·9	9°4	3°51	69	4·83	Grm. 5·4	43″80	43″52	+0″28
II	Bösenstein ..	2447	572·6	12 5	4·47	67	5·10	5·8	43 11	43·44	—0·33
III	Bürgas	2243	586·0	11·1	3·27	77	5·99	6·4	45·19	44·74	+0·45
IV	Schneekoppe	1600	630·7	8 0	1·86	84	5·93	6·4	49 76	48·67	+1·09
V	Kessel	1434	641·9	13·6	1·80	89	9·27	9·6	50·24	48·58	+1·66
VI	Buchberg . .	1271	654·0	10·6	3·09	77	6·04	6·5	51·20	50·01	+1·19
VII	Ješken	1013	676·7	12·6	1·78	89	8·52	9·0	52·31	51·39	+0·92
VIII	Lietzen	660	707·8	23·3	5·32	76	11·67	11·9	51·07	51·80	—0·73
IX	Gottschal. *a*	352	735.3	17·7	4·10	79	9·10	9·5	54·83	54·80	+0·03
X	„ *b*	352	735·8	10·6	0·80	94	8·50	9·5	57·90	56·27	+1·63
XI	„ *c*	352	735·1	22·0	6·11	72	7·90	9·8	52·76	54·04	—1·28

Obzwar die Unterschiede zwischen den berechneten und abgeleiteten α im Allgemeinen nicht gross sind, erscheinen sie dennoch beachtenswerth, weil sie eine gewisse Gesetzmässigkeit befolgen. Durch einen Vergleich mit den in obiger Tabelle enthaltenen Elementen, die möglicherweise auf α einen Einfluss ausüben könnten, finden wir sofort, dass weder die Höhe des Beobachtungsortes noch der Barometerstand und die Temperatur in einer Relation mit diesen Differenzen stehen, die Feuchtigkeitsverhältnisse scheinen jedoch in innigem Zusammenhange mit denselben zu sein, wie aus der weiter unten folgenden Tabelle III ersichtlich werden wird.

Versuchen wir nämlich diesen Zusammenhang graphisch darzustellen, indem wir die Differenzen α—α' als Ordinaten und die möglicherweise Einfluss habenden Elemente als Abscissen auftragen, so finden wir bald, dass nur die von der Feuchtigkeit abhängigen Elemente eine Gesetzmässigkeit zeigen, indem im Allgemeinen den positiven Differenzen α—α', eine feuchtere Atmosphäre, in des Wortes allgemeinster Bedeutung zukommt, als den

negativen; und unter diesen sind es wieder jene, wo die Abscissen durch die psychrometrischen Differenzen dargestellt werden, die eine überraschende Übereinstimmung herbeiführen, indem die sich ergebenden Punkte fast vollkommen einer geraden Linie angehören.

Diese schneidet die Abscissenachse bei etwa 4° psychrometrischer Differenz und es würde ihrer Neigung nach $\alpha-\alpha'$ bei absolut feuchter Luft, (die mit Wasserdampf gesättigt ist, wo demnach die psychrometrische Differenz $= 0$ wäre) den Werth

$$\alpha-\alpha' = +2^{\prime\prime}20$$

erhalten. Bezeichnen wir die Differenz $\alpha-\alpha'$ mit ε, die psychrometrische Differenz mit Δ, so wäre die Gleichung dieser Geraden

$$2\cdot 20-0\cdot 55\,\Delta = \varepsilon. \qquad (16)$$

Es sind demnach die von der Bessel'schen Constante abgeleiteten Werthe von α nur bei einer psychrometrischen Differenz von 4° mit den beobachteten übereinstimmend, bei kleinerem Δ erhalten wir sie kleiner, bei grösserem Δ respective bei trockener Luft jedoch grösser als sie aus den Beobachtungen resultiren.

In der nun folgenden Tabelle III (p. 87) sind die XI Stationen nach der psychrometrischen Differenz Δ geordnet. Berechnen wir nach Gleichung (16) die Werthe von ε, und verbessern wir um diese Grösse die von der Bessel'schen Constante abgeleiteten Werthe α', so finden wir eine gute Übereinstimmung der beobachteten α und der so verbesserten abgeleiteten α'', da die in der letzten Rubrik enthaltenen Werthe $\alpha-\alpha''$ sehr klein sind. (Siehe Taf. III a. f. S.)

Es wäre vielleicht eben so voreilig aus diesen, doch nur wenigen Daten, den Einfluss der Feuchtigkeit der Luft auf die Refraction, den die Theorie bekanntermassen nun als sehr gering darstellt, ableiten zu wollen, als es unrecht wäre, in den allenfallsigen Widersprüchen einzelner Beobachtungsdaten, die ja noch mit dem Theilungsfehler des Kreises etc. behaftet sind, eine Widerlegung desselben zu erblicken. Allein ich glaube, dass diese Resultate immerhin einiges Interesse erregen dürften, nachdem manche Erscheinungen, die jedem Beobachter schon aufgefallen sein dürften, und von denen ich mir weiter unten erlauben will, einige anzuführen, auf das Vorhandensein eines derartigen Einflusses zu

Tafel III.

Nr.	Namen	Δ	Beobachtetes α''	Von d. Bessel'schen Constante abgeleitetes α'	Nach Gleichung ( ) berechnetes ε	Verbesserte Constante α''	Differenz α—α''
X	Gottschaling (*b*)	0°80	57"90	56"27	+1"76	58"03	—0"13
VII	Jesken	1·78	52 31	51·39	+1·22	52·61	—0·30
V	Kessel	1·80	50·24	48·58	+1·21	49·79	+0·45[1]
IV	Schneekoppe	1·86	49·76	48·67	+1·18	49·85	—0·09
VI	Buchberg	3·09	51·20	50·01	+0·50	50·51	+0·69[1]
III	Büngas	3·27	45·19	44·74	+0·61	45·35	—0·16
I	Priel	3·51	43 80	43·52	+0·26	43·78	+0·02
IX	Gottschaling (*a*)	4·10	54·83	54·80	—0·06	54·74	+0·09
II	Bösenstein	4·47	43·11	43·44	—0·26	43·18	—0·07
VIII	Lietzen	5·32	51·07	51·80	—0·73	51·07	0·00
XI	Gottschaling (*c*)	6·11	52·76	54·04	—1·17	52·87	+0·11

deuten scheinen. Seit Laplace und viele andere Männer der Wissenschaft den Einfluss des Wassergehaltes der Luft auf die Refraction nur als ganz unbedeutend dargestellt, Bessel sogar ganz ignorirt hat, ist man von der Beobachtung der Hygrometer bei astronomischen Beobachtungen ganz abgekommen[2] und hiedurch ist die directe Veranlassung zur Nachforschung der häufig

[1] Die etwas grösseren Abweichungen auf den Stationen Kessel und Buchberg können vielleicht in localen Verhältnissen, nämlich in der plateauartigen Beschaffenheit der Gipfel dieser Berge ihren Grund haben. Während der Beobachtungen auf diesen beiden Stationen war es etwas windig, dieser eigentlich nur schwache Wind glitt an dem kahlen, daher gleichsam glatten Abhange dieser Berge hinauf und verstärkte sich dadurch derartig, dass an dem Plateaurande eine nach aufwärts gerichtete, fast sturmartige Luftbewegung stattfand, während in der Mitte des Plateau's, wo die Beobachtungen ausgeführt wurden, nahezu Windstille herrschte; es ist nun denkbar, dass in diesem geschützten Raume ein ganz abnormaler Luftzustand vorhanden war, dem möglicherweise die sich ergebenden kleinen Differenzen zugeschrieben werden können.

[2] Bruhn's, Die astronomische Strahlenbrechung, pag. 173.

vorkommenden Nichtübereinstimmung der Beobachtungsresultate in dieser Richtung meist unterblieben. Man pflegt die sich ergebenden Differenzen auf Rechnung der Biegung der Fernröhre, Ungenauigkeiten der Declinationen etc. zu setzen, so dass sehr häufig aus den Resultaten von Stationen, die mit demselben Instrumente innerhalb kurzer Zeit beobachtet wurden, nicht unwesentlich verschiedene Werthe der Biegung des Fernrohres abgeleitet werden, obwohl in den meisten Fällen gar kein Grund vorhanden ist, warum gerade dieser Theil der Instrumente derartigen Veränderungen unterworfen sein soll, während doch andere lange Zeit, selbst Jahre hindurch, fast constant bleiben.

Betrachten wir beispielsweise die Beobachtungen der Station Gottschaling, welche bei constant schönem Wetter am 4. September Nachmittags und 5. September Vor- und Nachmittags ausgeführt wurden. An den beiden Nachmittagen war es sehr warm, etwa 22°, während der Morgen des 5. zwar ebenfalls ganz heiter, jedoch ziemlich kühl, etwa 10° war. Auffallend zeigte sich die Verschiedenheit der psychrometrischen Differenzen, welche an den warmen Nachmittagen 6·4°, an dem kühlen Morgen jedoch nur 0°8 betrugen; die Luft hatte sowohl um den Nachmittagen als auch am Morgen gleich grossen Wassergehalt, nämlich etwa 9·5 Grm. in einem CMt. Es ist klar, dass mit diesem Wasserquantum die Luft bei 22° sehr trocken erscheinen musste, während sie des Morgens bei nur 10° Temperatur nahezu mit Wasserdampf gesättigt war. — Dieser Umstand liess es angezeigt erscheinen, diese Station, die pag. 81 sub Nr. IX *a* als Ganzes behandelt wurde, zu trennen: in die Frühbeobachtungen Nr. X *b*, und Nachmittagsbeobachtungen Nr. XI *c* und es ist jeder dieser Theile analog den übrigen Stationen berechnet worden.

Berechnen wir diese beiden Theile für sich mit Zuhilfenahme der gewöhnlichen Refractions-Tafeln von Bessel, so erhalten wir nach Tabelle IV bei genügend übereinstimmenden Breiteresultaten sehr verschiedene Werthe für die Biegung des Fernrohres, nämlich 6"63 und 3"02.

Nehmen wir jedoch Rücksicht auf die psychrometrische Differenz Δ, indem wir die Refractionen um die Werthe ε tang z ändern, so erhalten wir bei gleichen Breiteresultaten auch eine nahezu gleiche Biegung des Fernrohres, nämlich 4"10 und 4"41.

Tafel IV.

Namen des Sternes	Auf den Meridian reducirte Z. D.	Scheinbare Declination δ	Refraction nach Bessel	Ohne Berücksichtigung der psychrometrischen Differenz Δ			Mit Berücksichtigung der Psychrometrischen Differenz Δ		
				φ' Breite ± Biegung	$\sin z$	φ	$\varepsilon \operatorname{tng} z$	φ'' Breite ± Biegung	φ
X. Gottschaling. (Morgenbeobachtungen.)									
β Orionis	56°32'37"2	— 8°20'25"7	85"2	48°13'36"7	0·51	48°13'40"1	+3"3	48°13'40"0	48°13'42"1
β Tauri	19 43 8·5	28 30 10·6	20·2	39·3	0 34	41·4	+0 7	40·0	41·4
α Orionis	40 49 40·6	7 23 10·0	48·8	39·4	0 65	43·7	+1·4	40 8	43·5
α Canis min.	42 40 12·6	5 32 36·4	51·6	40 6	0·68	45·1	+1·0	41·6	44·4
β Geminorum	19 53 52·3	28 19 28·0	20·1	40 4	0·34	42·6	+0·7	41·1	42·5
Polaris	40 24 22·1	88 38 59·2	49·5	47·6	0 66	43·3	+1·5	46·1	43 4
„	23·9	59·2	49·6	45·7	0·66	41·4	+1·5	44·2	41·5
„	23·1	59·2	49·8	46·3	0·66	42·0	+1·6	44·7	42·0
„	21·0	59·2	49·8	48·4	0·66	44·1	+1·5	46·9	44·2

Bedingungsgleichungen $\varphi = 48°13'39"280 + 0·504\,b$ $\qquad$ $\varphi = 48°13'40"700 + 0·504\,b$

$\varphi = 48\ 13\ 47·000 — 0·660\,b$ $\qquad$ $\varphi = 48\ 13\ 45·475 — 0·660\,b$

daraus $\varphi = 48\ 13\ 42·6$ und $b = 6"63$ $\qquad$ $\varphi = 48\ 13\ 42·8$ und $b = 4"10.$

Namen des Sternes	Auf den Meridian reducirte Z. D.	Scheinbare Declination δ	Refraction nach Bessel	Ohne Berücksichtigung der psychrometrischen Differenz Δ			Mit Berücksichtigung der psychrometrischen Differenz Δ		
				φ' Breite ± Biegung	sin z	φ	ε tng z	φ'' Breite ± Biegung	φ
XI. Gottschaling. (Nachmittagsbeobachtungen.)									
α Bootis	28°23'32"1	19°49'37"4	29"3	48°13'38"8	0 48	48°13'40·2	—0"9	48°13'37"9	48°13'40"0
α Coronae	21 5 22 0	27 7 58·0	21·0	41·0	0·36	42·1	—0 2	40·8	42·3
β Herculis	26 27 35·3	21 45 40·5	27·2	43·0	0·45	44·4	—0 2	42·8	44·8
α Bootis	28 23 36 4	19 49 37·2	28·9	42·5	0 48	44·9	—0·8	41·7	43·8
α Coronae	21 5 23·8	27 7 58·0	20·5	42 3	0·36	43·4	—0·6	41·7	43·2
β Herculis	26 27 36 5	21 45 40·5	26·7	43·7	0·45	45·1	—0·2	43·5	45·5
β ursae min.	26 25 33·1	74 39 43·7	26·9	43·7	0·45	42·3	—0·8	44·5	42·5
β ursae min.	26 25 33 2	74 39 43·5	26·4	43·9	0·45	42·5	—0·9	44·8	42·8
Polaris	40 24 22·3	88 38 58·7	50·4	46·0	0·68	44·0	—1·3	47·3	44·3
„	24·9	58 7	50·4	43·4	0·68	41·0	—0·5	43·9	40·9
„	25·6	58·7	50·4	42·7	0·68	40·7	0·2	42 9	39·9
„	24 1	58·7	50 5	44·1	0·68	42·1	0·0	44·1	41·0
„	23·6	59·0	47·7	47·7	0 68	45·7	—1·5	49·2	46·2
„	25·0	58 9	47 6	46·3	0 68	44·3	—1·4	48·7	45·7
„	23·5	58·9	47·5	47·9	0·68	45·9	—1·4	49·3	46·3

Bedingungsgleichungen $\varphi = 48°13'41"883+0·430b$ $\varphi = 48°13'41"400+0·430b$

$\varphi = 48\ 13\ 45·078—0·629b$ $\varphi = 48\ 13\ 46·067—0·629b$

daraus $\varphi = 48\ 13\ 43·2$ und $b = 3"02$ $\varphi = 48\ 13\ 43·3$ und $b = 4"41$.

Eine ganz ähnliche Erscheinung zeigen auch die mit einem 12″ Universale ausgeführten Beobachtungen zur Bestimmung der Breite des trig. Punktes Čerkow in Böhmen. [1] Auf dieser Station war die Atmosphäre wegen der ausgedehnten Waldungen, in deren Mitte sie liegt, und der besonderen Beschaffenheit des Waldbodens stets sehr feucht, umsomehr, als während der Beobachtungsperiode häufig anhaltendes Regenwetter eintrat. Die Biegung des Fernrohres ergab sich aus den sehr zahlreichen Beobachtungen gleich 15″6. Auf anderen Stationen, wo ebenfalls dieses Instrument verwendet wurde, wo jedoch im Allgemeinen eine sehr trockene Luft war, ergab sich dieselbe nur etwa 12—13″ gross. Das Psychrometer ist auf Cerkow allerdings nicht unmittelbar während der Beobachtungen abgelesen worden, aber da nach den vorhandenen Aufzeichnungen Nachmittags zwischen 2 und 3 Uhr selten eine grössere psychrometrische Differenz als 1°5—2°0 abgelesen wurde, so war sie während der Morgen- und Abendbeobachtungen wahrscheinlich noch kleiner. Berücksichtigen wir diesen Umstand, so finden wir, wenn wir die Refractionen um die Grösse ε tang z ändern, und die Biegung aus den neuen Daten ermitteln, dieselbe gleich 13″7, also bedeutend mehr übereinstimmend mit jener auf den anderen Stationen.

Möglicherweise lassen sich auch die auffallenden Verschiedenheiten der abgeleiteten Biegung des Fernrohres auf den Stationen: Schneekoppe, Fallstein und Brocken [2] die ebenfalls mehrere Secunden betragen, auf diese Art erklären.

Jedem Beobachter dürfte endlich der Fall vorgekommen sein, dass die Breitenresultate aus einzelnen Sternen, die während der Beobachtungsperiode stets zu einer bestimmten Morgenstunde beobachtet wurden, vom allgemeinen Mittel abweichen, oder dass z. B. Polarsternbeobachtungen, Früh und Abends ausgeführt, nicht genügend übereinstimmende Resultate ergaben, vielleicht sind diese Differenzen durch die des Morgens meistens stattfindende grössere Feuchtigkeit, resp. grössere psychrometrische Differenz zu erklären.

---

[1] Siehe die astronomisch-geodätischen Arbeiten des k. k. militärgeographischen Institutes. IV. Bd., pag. 31.

[2] Astronom. Bestimmungen für die europ. Gradmessung aus den Jahren 1857—1866, von J. G. Baeyer.

Nachdem nur durch eine sehr grosse Anzahl geeigneter Beobachtungen das wirkliche Vorhandensein dieses Einflusses mit Sicherheit nachgewiesen werden kann, diese aber ein Einzelner kaum im Stande ist, auszuführen, so würde ein grosser Beitrag zur Erforschung dieses so wichtigen Gegenstandes geliefert werden, wenn bei den jetzt aus Anlass der europäischen Gradmessung so zahlreich von gewiegten Beobachtern mit den vorzüglichsten Instrumenten ausgeführten Breitenbestimmungen auch jene Elemente, die zur Ableitung der Refractions-Constante erforderlich sind, ermittelt würden. Hieher gehört die directe Bestimmung der Biegung der Fernröhre mittelst Colimatoren oder auf andere Arten, und die Ablesung der Hygrometer während der Beobachtungen. Es würde auf diese Weise, ohne grosse Mühe, ein um so werthvolleres Material geschaffen, als bei den vielen Stationen die verschiedenartigsten atmosphärischen Zustände vorkommen würden.

Wir haben nach Gleichung 11) die Refraction gefunden

$$r = \alpha(1+\alpha)\,\mathrm{tang}\,(z - \frac{2m-1}{2}\,r).$$

Um nach diesem Ausdrucke die Refraction zu berechnen, ist es vor allem nothwendig, den Werth von α für den beobachteten Barometerstand B und Temperatur T zu bestimmen, derselbe ist, wenn wir ihn der Dichte der Luft proportional annehmen:

$$\alpha = \frac{60{\cdot}371}{1+0{\cdot}003665\,T} \cdot \frac{B}{760}.$$

Für den Factor $(1+\alpha)$ dürfte es gestattet sein, bei der Kleinheit von α selbst, den constanten Werth

$$1+\alpha = 0{\cdot}00025$$

anzunehmen. Für m haben wir nach Gleichung 10) den Werth gefunden

$$m = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{l}{a}$$

l ist die Höhe der homogenen Atmosphäre. Bei 0° ist sie

$$l_0 = 7974 \text{ Meter}.$$

und da sie bekanntermassen nur von der Temperatur abhängig ist, so ist bei der Temperatur T

$$l = 7974 \text{Mt.} (1 + 0{\cdot}003665\, T.)$$

a ist die Entfernung des Beobachtungsortes vom Erdcentrum, selbstverständlich können wir diese constant und in runder Zahl

$$a = 6379000 \text{ Meter}$$

annehmen.

Wir finden daher den Werth von m sehr leicht, wenn wir $\frac{l}{a}$ durch die Refractions-Constante α (in Theilen des Radius) dividiren.

Es fällt nicht schwer, Tafeln zu entwerfen, welche die Rechnung erleichtern. Setzen wir

$$A = \frac{60{\cdot}371}{1 + 0{\cdot}003665\, T} \cdot 1{\cdot}00025$$

$$n = \frac{l}{a} = \frac{7974 (1 + 0{\cdot}003665\, T)}{6379000}$$

$$\beta = \frac{B}{760},$$

so ist die Refraction gleich

$$r = A\beta \operatorname{tang} \left(z - \frac{2m - 1}{2} r\right), \tag{17}$$

wo für m der Werth zu nehmen ist

$$m = \frac{n}{A\beta}.$$

Wir brauchen demnach zwei Tafeln, die erste gibt mit dem Argumente Temperatur T die Werthe A und n, die zweite mit dem Barometerstand B die Grösse β.

Wollen wir nach den erhaltenen Resultaten auch auf die Feuchtigkeit der Luft Rücksicht nehmen, so wäre an die berechnete Refraction noch die Grösse

$$\varepsilon \operatorname{tang} \left(z - \frac{2m - 1}{2} r\right)$$

anzubringen, wo ε nach Gleichung 16) leicht aus einer Tafel mit dem Argumente psychrometrische Differenz Δ entnommen werden könnte.

Diese Tafeln bieten den Vortheil, dass man mit ihnen leicht die Refraction in sehr grossen Höhen über dem Meere, wo die gewöhnlichen nicht mehr ausreichen, bequem berechnen kann.

Interessant ist der Vergleich der auf den oberösterreichischen und steierischen Gebirgen nach Taf. I, pag. 72—80 beobachteten Polhöhen φ mit den auf geodätischem Wege von der Sternwarte zu Kremsmünster[1] nach den Angaben des Katasters und der älteren Triangulirungen abgeleiteten Breiten φ'.

Wenn auch letztere nicht so verlässlich sind, wie es die noch nicht veröffentlichten, zum Zwecke der Gradmessung von Seite der k. k. Militär-Triangulirung ausgeführten Bestimmungen sein werden, so genügen sie doch hinreichend, da wir heute keine grosse Genauigkeit derselben zu beanspruchen brauchen.

Vorerst wollen wir jedoch die Station „Hohe Trett", wo wegen eingetretener schlechter Witterung nur drei Sätze, resp. achtzehn Beobachtungen des Polarsternes gelungen sind, mit Hilfe der vorhin gegebenen Ausdrücke für die Refraction nach 17) berechnen.

Tafel V.

XII. Hohe Trett.

$m = 6 \cdot 10.$

Juli 1876	Namen des Sternes	Barometer	Thermometer trocken	Thermometer feucht	Mittel der beobachteten Z. D.	Auf den Meridian reducirte Z. D.	Biegung	Refraction	Scheinbare Declination δ	φ
14	Polaris	632·6	10°0	6°8	43° 1' 31	41°6'37"9	2"7	45"5	88°38'46"6	47°31'20"5
14	„	631·6	9·9	6·8	42 53 53	37·5	2·7	45·4	46·6	21·0
15	„	631·3	10·5	7·3	43 40 18	38·3	2·8	46·4	46·8	19·3

$\varphi = 17° 31' 20''3.$

---

[1] Die Constanten von Kremsmünster von P. August. Resselhuber. Linz 1853.

Stellen wir nun die Resultate übersichtlich zusammen, indem wir sie nach der Polhöhe ordnen:

Tafel VI.

Nr.	Namen der Station	Höhe über dem Meere in Meter	Beobachtete Breite φ	Auf geodät. Wege abgeleitete Breite φ'	φ—φ'	Anmerkung
VI	Buchberg ...	1271	47°55'12"2	47° 55' 4"4	+ 7"8	
I	Priel	2515	47 43 16·4	43 4·3	+12·1	
III	Bürgas	2243	47 39 17·5	39 12·7	+ 4·8	
VIII	Lietzen	660	47 33 6·3	33 11·5	— 5·2	im Ennsthale
XII	Hohe Trett	1682	47 31 20·3	31 12·2	+ 8·1	
II	Bösenstein .	2447	47 26 47·2	26 39·3	+7·9	

Wir sehen, dass auf den höchsten Gipfeln der Gebirge in dem kleinen Raume von kaum einem halben Grade Länge und Breite die Richtungen des Lothes sehr verschieden sind, und wie schwer es fallen dürfte, in diesen Gegenden brauchbare Daten zur Bestimmung der wahren Gestalt der Geoide für die Gradmessung zu erlangen. Sowohl auf den Berggipfeln, namentlich jedoch in den Thälern scheinen die zunächst liegenden Bergmassen die Lothrichtung ausserordentlich zu afficiren.

Lietzen liegt nahe dem nördlichen steilen Hange des hier in der Richtung Ost-West laufenden etwa 12—1300 Meter breiten Ennsthales. Die Bergmassen nördlich von Lietzen sind demnach im Stande, den Zenithpunkt in Bezug auf die auf der südlichen Thalbegleitung liegende „Hohe Trett“ um 13 Secunden gegen Süden zu verrücken, es scheint demnach zweifellos, dass, wenn ich diese Station nur um einige hundert Meter weiter gegen Süden gewählt hätte, diese Ablenkung bedeutend geringer wäre, hingegen bei einer Verlegung derselben gegen den nördlichen Thalhang, vielleicht noch grösser würde, so dass hier auf einem Raume von einigen hundert Metern Ablenkungen von mehr als 10 Secunden nachgewiesen werden könnten, was auch a priori leicht zu vermuthen war.

Auch auf Triangulationen oder Bestimmung von Azimuthen ist diese in Bezug auf die umliegenden Hochpunkte so grosse Lothablenkung in Lietzen von Einfluss.

Herr Prof. Dr. M. Sadebek hat gezeigt,[1] wie man denselben berechnen kann. Nehmen wir an, in Lietzen sei das abgelenkte Zenith Z' 13″ südlich des wahren Zenithes, wie es thatsächlich in Bezug auf die zwei nächstliegenden Stationen Hohe Trett und Bösenstein, die wir in Bezug auf Lietzen als von der Ablenkung des Lothes frei annehmen wollen, der Fall sein dürfte.

Wir haben demnach, wenn wir die Bezeichnungen des Prof. Sadebek beibehalten, $k = -13$ und $\varepsilon' - \varepsilon = 0$ zu setzen.

Nehmen wir ferner an, der Winkel, den die Richtung nach dem Bösensteine in Lietzen mit dem Meridiane einschliesst, sei von Nord über Ost gezählt, gleich 135°, und da bei der kurzen Entfernung und dem bedeutenden Höhenunterschiede dieser beiden Punkte die Zenithdistanz in Lietzen nach dem Bösensteine nur etwa 80° beträgt, so haben wir in dem Ausdrucke 6), pag. 115

$$\beta' - \beta = k \sin \beta' \operatorname{cotg} \zeta$$

zu setzen:

$$k = -13'', \quad \beta' = 135° \text{ und } \zeta = 80°;$$

daraus finden wir

$$\beta' - \beta = -1''7.$$

Um diesen Betrag ist also das Azimuth nach dem Bösensteine durch die Ablenkung des Lothes afficirt, so zwar, dass der Winkel: Südpunkt-Bösenstein etwa um 2″ grösser gemessen werden muss, als er thatsächlich ist oder sein würde, wenn in Lietzen keine Lothablenkung in Bezug auf die Hohe Trett und den Bösenstein vorhanden wäre.

Dies hat auch zur Folge, dass, wenn wir uns den Punkt Hohe Trett im Süden von Lietzen denken (wie es auch annähernd der Fall ist), die drei gemessenen Winkel des Dreieckes Lietzen-Bösenstein-Hohe Trett um etwa 2″ mehr betragen müssen als 180°+Excess.

---

[1] Astronom. Nachrichten. Bd. 90, Nr. 2144, pag. 8.

Es liegt nicht innerhalb des Rahmens dieser Abhandlung, detaillirter diesen Gegenstand zu behandeln, die gewonnenen, wenn auch nur approximativen Resultate können immerhin geeignet sein, Interesse zu erregen.

Diese neben den angestrebten Untersuchungen über die Refraction erzielten Daten dürften seiner Zeit, bis die Resultate der neuen Triangulation bekannt sein werden, einen vielleicht erwünschten, kleinen Beitrag zur Gradmessung liefern, da die Beobachtungen auf den Hochpunkten immer mit Schwierigkeiten verbunden bleiben, und man sich dennoch früher oder später wird entschliessen müssen, auf allen Dreieckspunkten nebst anderen Messungen auch zum mindesten Polhöhenbestimmung auszuführen.

Über die Bewegung von Platten zwischen den Elektroden der Holtz'schen Maschine.

Von S. Doubrava.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1879.)

1.

Herr Prof. v. Waltenhofen [1] hat kürzlich ein Experiment beschrieben, aus dem er wichtige Consequenzen gezogen hat, welches im Wesentlichen folgendermassen angestellt wird. Man hängt in der Mitte zwischen den beiden Elektroden der Holtz'schen Maschine eine Glastafel bifilar auf und stellt dieselbe mit ihrer Ebene senkrecht zur Entladungsrichtung. Bei Erregung der Maschine wird die Tafel gegen den negativen Pol getrieben.

2.

Man überzeugt sich nun bald, dass dieser Versuch nur dann gelingt, wenn die Elektroden hinreichend weit von einander entfernt sind, in welchem Falle die Maschine eine knisternde Büschelentladung gibt. Im Dunkeln sieht man dann ein langes positives Büschel und mehrere pinselförmige negative. Bei Zwischenstellung einer Glas-, Glimmer- oder Ebonitplatte sieht man, dass das positive Büschel an die Platte anprallt und sich auf derselben ausbreitet, dass hingegen das negative die Platte nicht erreicht. Bei meinen Versuchen habe ich gewöhnlich eine Ebonitplatte verwendet, weil diese die Erscheinung besser zeigt, als Glas oder Glimmer. Beim Experiment verfuhr ich in folgender Art. Zwischen die weit getrennten Elektroden der Holtz'schen Maschine hängt man die Platte, während die Conductorenkämme noch durch einen besondern Querdrath verbunden sind. Nach der Erregung der Maschine entfernt man den Querdrath und nun wird die Platte gegen den negativen Pol getrieben.

Um die Platte auf ihren elektrischen Zustand während der Procedur untersuchen zu können, wurde sie, an einem Glasstab befestigt, zwischen die Elektroden gestellt, und nach Einleitung

[1] Über die elektrische Durchbohrung des Glases. Sitzb. d. k. Akad. 1879.

der Büschel an einem Goldblatt-Elektroskop geprüft. Die Platte zeigte sich auf beiden Seiten positiv. Stört man die Symmetrie des Ausladerapparates, indem man als Elektroden eine Spitze und eine Kugel anwendet, so wird die bewegliche Platte stets gegen die Kugel getrieben (eine Ebonitplatte bleibt sogar an letzterer haften) und zeigt eine Ladung vom Zeichen der Spitze.

Eine weitere Modification des Experimentes, welche ich vornahm, ergab Folgendes:

Die Glasplatte wurde durch ein Paar gegen die Entladungsrichtung senkrechter Glimmerblätter ersetzt, die einen Abstand von einigen Centimetern hatten, durch ein Glasstäbchen fest verbunden und zwischen den Elektroden aufgehängt waren. Beide Büschel konnten je ein Glimmerblatt erreichen. Nun zeigte sich gar keine oder eine oscillirende Bewegung der Glimmerblätter und jedes Glimmerblatt nahm die Ladung der näheren Elektrode an.

Die sämmtlichen beschriebenen Experimente werden nicht wesentlich geändert, wenn eine Elektrode zur Erde abgeleitet wird. Auch der Anblick der Erscheinung im Dunkeln bleibt derselbe.

Sämmtliche Versuche führen zu der Überzeugung, dass der Bewegungserscheinung der Platte eine Ladungserscheinung als Bedingung vorausgeht, wie dies auch Prof. Mach von vornherein vermuthet hat. Ist diese Ansicht richtig, so müssen dieselben Versuche bei einiger Vorsicht auch mit einer Metallplatte gelingen, was sich auch wirklich bestätigt.

Zum Zwecke der elektroskopischen Untersuchung wurde die Metallplatte zwischen den Elektroden durch eine Glasröhre, die einen Drath enthielt, mit dem Elektroskop hinter einem grossen zur Erde abgeleiteten Schirm verbunden. Das Elektroskop zeigte bei dem Versuch stets eine positive Ladung an. Wurde hingegen die Platte vor dem Versuch geladen, so trat die Verschiebung gegen den Pol von entgegengesetzter Ladung ein. [1]

Man muss also bei diesen Versuchen nicht an etwaige neue Differenzen der positiven und negativen Elektrode denken, son-

[1] Um das Anprallen des positiven Büschels an die Metallplatte zu verhindern, wurde zwischen dieselbe und die positive Elektrode eine zweite fixe Metallplatte gestellt. Trotzdem blieb die Erscheinung ungeändert. Als die fixe Platte zur Erde abgeleitet wurde, hörten auch die Verschiebungen der beweglichen Platte auf.

dern die Bewegungsphänomene erklären sich ungezwungen aus der bekannten grösseren Länge des positiven Büschels, welche übrigens selbstverständlich eine Thatsache von fundamentaler Wichtigkeit ist. Einen tiefern Einblick in das Wesen der elektrischen Erscheinungen kann aber dieser Versuch wohl nicht vermitteln.

3.

Durch das Gesagte soll jedoch nicht behauptet werden, dass die Entladung an den beiden Elektroden nicht noch andere eigenthümliche Differenzen darbieten kann. Man erhält eine solche z. B. unter folgenden Umständen:

Eine Ebonitplatte wird in der Mitte zwischen den Elektroden der Holtz'schen Maschine aufgehängt. Die beiden Pole der Maschine werden mit je einer inneren Belegung einer Flasche verbunden, deren äussere Belegungen untereinander communiciren. Zwischen die beiden inneren Belegungen wird noch, um die Überladung der Flaschen zu verhindern, ein Auslader eingeschaltet. Bei Erregung der Maschine geben nun die Elektroden vor der Platte eine dunkle Entladung, welche durch die Flaschen in regelmässigem Gang erhalten wird. Auch jetzt zeigt die Platte einen Ausschlag, aber gegen die positive Elektrode hin. Noch auffallender war die Erscheinung bei Anwendung einer Metallplatte; dieselbe zeigte einen fast constanten Anschlag. Spitzenelektroden, an die Stelle der Kugelelektroden gesetzt, zeigten dieselbe Erscheinung. Bei Anwendung von Spitzenelectroden konnten auch die Flaschen ohne Änderung des Resultates ausgeschaltet werden. Am Elektroskop erwies sich in allen diesen Fällen die Platte als negativ.

Auch bei diesem Vorgange sind Luftströmungen nicht im Spiel. Legt man nämlich eine Metallplatte zwischen zwei gleich dicke Holzplatten und bringt das Ganze zwischen die Ausladerspitzen, so dass dieselben das Holz berühren, so wird auch jetzt bei Erregung der Maschine die Metallplatte negativ geladen.

Weitere Experimente, welche hoffentlich zur Klärung der hier berührten Fragen beitragen werden, sollen später folgen.

Über die durch Einwirkung von Salzsäure aus den Albuminoiden entstehenden Zersetzungsproducte.

Von **Johann Horbaczewski,**

Assistenten am Laboratorium für angewandte medicinische Chemie in Wien.

(Aus dem Laboratorium des Prof. E. Ludwig.)

Erste Abhandlung.

(Mit 1 Holzschnitt.)

Die Angaben über die Zersetzungsproducte der Albuminoide sind trotz der vielen Untersuchungen auf diesem Gebiete noch ziemlich widersprechend.

Die meisten Arbeiten beziehen sich auf die Feststellung der Producte, welche durch Einwirkung der Säuren und Alkalien auf diese complicirten Körper entstehen, wodurch dieselben in beiden Fällen unter Wasseraufnahme eine Spaltung erleiden. Neben diesem Hydratationsprocesse gehen aber wahrscheinlich andere Processe vor sich, in Folge deren ganz unbekannte und nicht näher zu definirende Producte sich bilden, welche Alles verschmieren und die Trennung und Reinigung der wohlcharakterisirten, nach unseren jetzigen Kenntnissen bestimmbaren Spaltungsproducte sehr erschweren. Abgesehen davon, waren selbst in der Trennung dieser letzteren fast unüberwindliche Schwierigkeiten gegeben.

In neuerer Zeit ist in dieser Hinsicht ein Fortschritt zu verzeichnen. Einerseits hat man die Bildung der schmierigen Producte zu vermeiden und die in geringer Menge hier immer auftretenden färbenden Substanzen, auf einfachem Wege entfernen gelernt. Immerhin bleibt die Trennung und Reindarstellung der einzelnen Zersetzungsproducte noch sehr mühsam und gelingt nur durch fortgesetztes Umkrystallisiren.

Vor einigen Jahren publicirten Hlasiwetz und Habermann[1] eine neue Methode zur Zersetzung der Eiweisskörper, welche sich vor den älteren Methoden dadurch besonders vortheilhaft auszeichnet, dass ihre Anwendung die Bildung schmieriger Producte ausschliesst, und dass sie das Gemenge der Zersetzungsproducte in einer Form liefert, welche die weitere Verarbeitung ohne übermässige Schwierigkeit gestattet.

Es war von vorneherein zu hoffen, dass man mit dieser Methode auch bei den Albuminoiden zu einem zufriedenstellenden Resultate oder wenigstens zu einem besseren, als nach den alten Methoden gelangen würde, und ich habe daher auf Vorschlag des Herrn Prof. E. Ludwig die genannte Methode zur Zersetzung der Albuminoide angewendet, mit einigen Modificationen, die sich als zweckmässig erwiesen haben.

Die Methode von Hlasiwetz und Habermann ist in Kürze folgende:

Die genannten Autoren bringen in einen geräumigen Kolben $^1/_2$ Kilogr. von dem zu zersetzenden Eiweisskörper, dazu 1 Liter Salzsäure gewöhnlicher Concentration, 1 Liter Wasser und 375 Grm. krystallisirtes Zinnchlorür, dann erhitzen sie den Inhalt des Kolbens, der mit einem Rückflusskühler versehen wird, bis zum Sieden, welches drei Tage lang ununterbrochen unterhalten wird.

Hierauf wird die Lösung auf das Zehnfache mit Wasser verdünnt und das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das farblose Filtrat wird dann bis zur Syrupconsistenz eingedampft und an einem kühlen Orte zum Krystallisiren hingestellt. Bei geeigneter Concentration erstarrt das Ganze zu einem salbenartigen Brei feiner Krystalle. Aus dem Krystallbrei wird zuerst auf kleinen Leinwandfiltern mit der Bunsen'schen Filtrirpumpe die Hauptmasse, dann auf porösen Thonplatten der Rest der Mutterlauge abgesaugt, wodurch man auf den Thonplatten eine trockene, fast farblose Krystallmasse erhält. (Salzsaure Glutaminsäure.)

Die Thonplatten werden mit Wasser ausgekocht, und die dabei erhaltene Flüssigkeit zum Verdünnen der abgesaugten dicklichen Lauge benützt.

---

[1] Diese Sitzungsber. (2. Abth.), Bd. 76, pag. 470.

Um aus dieser Lauge die Salzsäure zu entfernen, wird in die auf 50° erwärmte Flüssigkeit unter Umschütteln Kupferoxydulschlamm bis zum Überschuss eingetragen. Das Filtrat vom Kupferchlorür wird mit Schwefelwasserstoff vom Kupfer befreit und eingedampft. Bei mehrmaligem Eindampfen scheidet sich der grösste Theil vom Leucin und alles Tyrosin aus.

Aus der Mutterlauge von diesen beiden Körpern wird nach dem Verdünnen mit Wasser der Rest der Salzsäure mit Silberoxyd entfernt, aus dem Filtrate vom Chlorsilber das in Lösung gegangene Silber durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und endlich aus dem Filtrate vom Schwefelsilber der Schwefelwasserstoff durch Kochen ausgetrieben.

Die erkaltete Flüssigkeit wird mit Bleiessig, essigsaurem oder salpetersaurem Silber versetzt, um die Asparaginsäure und die noch vorhandene Glutaminsäure zu fällen. Das Filtrat von dem Niederschlage wird durch Schwefelwasserstoff vom Silber oder Blei befreit und aus demselben der Rest des Leucins gewonnen.

Über die Rolle, welche das Zinnchlorür bei dieser Methode spielt, bin ich zu einem anderen Resultate gelangt, als Hlasiwetz und Habermann und ich habe auf Grund meiner Beobachtungen eine, wie mir scheint, ziemlich wesentliche Modification in dieser Richtung angebracht. Das Zinnchlorür bewirkt nämlich lediglich dadurch, dass aus demselben bei der späteren Behandlung mit Schwefelwasserstoff Schwefelzinn als voluminöser Niederschlag gebildet wird, eine Abscheidung der beim Kochen mit Salzsäure aus den Eiweisskörpern und Albuminoiden in nur geringer Menge entstehenden, färbenden Substanzen, welche das Schwefelzinn, wie so viele andere voluminöse Niederschläge (z. B. Schwefelblei, Schwefelkupfer), mechanisch niederreisst. Man kann daher die Menge des zuzusetzenden Zinnchlorürs auf ein Zehntel der von Hlasiwetz und Habermann angegebenen Quantität reduciren, man kann die Eiweisskörper oder Albuminoide mit Salzsäure allein kochen und erst dann die geringe Menge Zinnchlorür zusetzen, oder man kann endlich auch ein Blei- oder Kupfersalz anwenden; in allen Fällen gelangt man nach dem Ausfällen der schweren Metalle durch Schwefelwasserstoff zu einer vollkommen farblosen Flüssigkeit.

Ich habe bei meinen Versuchen gewöhnlich den zehnten Theil der von Hlasiwetz und Habermann angegebenen Menge von Zinnchlorür entweder von vorneherein oder nach dem Kochen zugesetzt.

Der Vortheil dieses restringirten Zusatzes von Zinnchlorür liegt darin, dass man vor dem Ausfällen nicht so stark zu verdünnen braucht, also später nicht so viel Flüssigkeit zu verdampfen hat, dass man viel weniger Schwefelwasserstoff braucht und endlich, dass man nicht so viel Salzsäure in die Flüssigkeit bringt.

Zum Absaugen der Krystallmassen, welche nach dem Eindampfen der salzsauren Lösung resultiren, benützte ich statt der Leinwandfilter Bimssteinfilter, welche sich als sehr zweckmässig erwiesen haben. Diese bestehen aus einem Trichter von der Form, wie die nebenstehende Figur zeigt. Die obere Öffnung hat $4^1/_2$ Ctm. im Durchmesser. In diesen Trichter ist eine Scheibe aus sogenanntem künstlichen Bimsstein von 4 bis 5 Mm. Dicke mittelst eines Kautschukringes dicht eingepasst. Am besten werden je zwei solche Filter in eine kleine dreihalsige Woulf'sche Flasche durch Kautschukpfröpfe dicht eingesetzt, während in die mittlere Flaschenöffnung ein gebogenes oder T-förmiges Glasröhrchen eingesetzt wird, welches zur Verbindung mit der Pumpe oder anderen Filtern dient.

Diese Filter bieten zuerst den Vortheil, dass das Filtriren ziemlich schnell vor sich geht, weil eine grosse filtrirende Fläche vorhanden ist und ferner, dass das Material, aus welchem sie bestehen, durch concentrirte Salzsäure nicht angegriffen wird, wie es bei Leinwand- oder ähnlichen Filtern der Fall ist.

Als Surrogat für Silberoxyd, um die Hauptmasse der Salzsäure zu entfernen, benützte auch ich in einigen Fällen Kupferoxydul, bereitet nach der Vorschrift von Mitscherlich. [1] In anderen Fällen, wo Glycocoll als Zersetzungsproduct auftritt, war es unthunlich, dasselbe zu verwenden, weil das Kupferchlorür

---

[1] Gmelin's Handbuch, 5. Auflage, 3. Bd., pag. 379.

vom Glycocoll aufgelöst wird. In diesen Fällen wurde die Flüssigkeit mit grossem Überschuss von Bleioxyd in der Wärme behandelt und die Salzsäure als Bleioxychlorid abgeschieden. Den Rest der Salzsäure entfernte ich immer mit feuchtem Silberoxyd.

Über die Trennung, Reindarstellung und Identificirung der einzelnen Spaltungsproducte ist kurz Folgendes zu bemerken:

Die Hauptmasse der Glutaminsäure fand sich immer als salzsaure Verbindung in der ersten Krystallisation der bei der Zersetzung erhaltenen salzsauren Lösung. Durch Waschen mit concentrirter Salzsäure und ein- oder mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser, eventuell unter Zuhilfenahme von etwas Thierkohle, erhält man das Präparat rein. Durch die Analyse, sowie durch die krystallographische Untersuchung wurde die Verbindung als salzsaure Glutaminsäure erkannt. Herr F. Becke, Assistent am mineralogisch-petrographischen Institute der hiesigen Universität hat mit dankenswerther Bereitwilligkeit die krystallographischen Bestimmungen der von mir erhaltenen, gut krystallisirten Zersetzungsproducte vorgenommen, und seine Beobachtungen über die salzsaure Glutaminsäure seither in einem kurzen Aufsatze veröffentlicht.[1] Ich entnehme demselben, dass die von mir aus den verschiedenen Albuminoiden dargestellte salzsaure Glutaminsäure nach der krystallographischen Untersuchung mit der aus Eiweisskörpern erhaltenen identisch ist, was durch Vergleichung der von mir gewonnenen Präparate mit einem aus Caseïn gewonnen, in der Sammlung des Laboratoriums für angewandte medicinische Chemie der hiesigen Universität befindlichen, sowie mit einem von Herrn Prof. Habermann aus Caseïn erhaltenen und gütigst zur Verfügung gestellten Präparate erwiesen wurde. Die Messungen von L. Ditscheiner[2] an der von Hlasiwetz und Habermann dargestellten salzsauren Glutaminsäure stimmen mit denen von F. Becke nicht überein. Nach Ditscheiner waren die Krystalle triklin, während sie Becke rhombisch fand.

Die Trennung von Leucin und Tyrosin konnte sehr zweckmässig nach der Angabe von Hlasiwetz und Habermann

---

[1] Mineral. und petrogr. Mitth., herausgegeben von G. Tschermak. Neue Folge, II. Bd., pag. 181.

[2] Diese Sitzungsberichte, l. c.

ausgeführt werden; wenn viel Tyrosin vorhanden war, so schied sich dasselbe zum grössten Theile beim Erkalten des Filtrats vom Kupferchlorür aus.

Für den Nachweis des Tyrosins dienten dessen charakteristische Krystallformen und die Piria'sche und Hoffmann'sche Reaction.

Die Reindarstellung des Leucins habe ich nach der Methode von Huppert [1] vorgenommen. Das Rohleucin wurde aus heissem, ammoniakalischen Alkohol (200 C. c. conc. Ammoniak auf 1000 C. c. 96$^0/_0$ Alkohol) umkrystallisirt, dann mit Thierkohle behandelt, noch einmal aus Wasser umkrystallisirt und schliesslich die wässerige Lösung mit absolutem Alkohol gefällt. Die so gewonnenen Präparate waren vollkommen farblos und bestanden aus prachtvollen perlmutterglänzenden Schüppchen. Diese Reinigungsmethode des Leucins muss der üblichen Gössmann'schen entschieden vorgezogen werden, weil sie mit einfacheren Mitteln ebenso gute Resultate liefert.

Die Abscheidung der Asparaginsäure geschah durch Ausfällen derselben mit Bleiessig oder essigsaurem Silber. Diese Methode ist ziemlich umständlich und ungenau. Vorderhand existirt aber keine bessere. Man kann auf diese Weise die Asparaginsäure niemals vollständig abscheiden. Von der mitgefällten Glutaminsäure wurde die Asparaginsäure getrennt und weiter gereinigt durch Darstellung des Kupfersalzes und Umkrystallisiren desselben aus verdünnter Essigsäure.

Das Glycocoll wurde immer erst aus der letzten Mutterlauge abgeschieden, in welcher ausser demselben nur Leucin in namhafter Menge und die unorganischen Salze des Rohmateriales sich ansammeln. Beim Kochen mit Alkohol bleiben das Glycocoll und die Salze ungelöst, während das Leucin sich löst. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser, oder wenn das Präparat sehr unrein ist, vorheriges Umwandeln in die salzsaure Verbindung und Umkrystallisiren aus Alkohol kann man es rein bekommen.

---

[1] Hofmeister, Beiträge zur Kenntniss der Amidosäuren. Diese Sitzungsber. LXXV. Bd., II. Abth., 3. Heft, pag. 469.

Horn.

Ein Kilogramm mit Wasser ausgewaschener Hornspäne wurde mit zwei Litern concentrirter Salzsäure, zwei Litern Wasser und 600 Grm. Zinnchlorür (ein zweites Mal 75 Grm.) über freiem Feuer in geräumigen Kolben mit Rückflussröhren, durch drei Tage und Nächte ununterbrochen gekocht.

Schon beim Übergiessen der Hornspäne mit Salzsäure entwickelte sich Schwefelwasserstoff; diese Gasentwickelung wurde noch stärker beim Erwärmen. Während des Kochens löste sich die in der Säure gequollene Hornsubstanz allmälig auf und schliesslich resultirte eine ganz klare, rothbraun gefärbte Flüssigkeit. Dieselbe wurde mit destillirtem Wasser verdünnt und das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, wobei sich zum grössten Theile Zinnsulfür und nur wenig Zinnsulfid bildete. Das vollkommen farblose und wasserklare Filtrat vom Schwefelzinn wurde zu einem dicken Syrup eingedampft. Beim Concentriren färbte sich die Flüssigkeit allmälig und der Syrup erschien braun gefärbt aber vollkommen klar; nach etwa vier Wochen war er beim Stehen an einem kühlen Orte in einen dicken Krystallbrei verwandelt, die einzelnen Krystalle waren von einer dicken, dunkelbraunen Mutterlauge eingehüllt. Nach dem Absaugen zuerst mit der Pumpe, dann auf porösen Thonplatten, hinterblieb ein weisses Pulver, welches beim Lösen in Wasser etwas Gyps zurückliess und nach mehrmaligem Umkrystallisiren und inzwischen erfolgtem Waschen der Krystalle mit concentrirter Salzsäure, chemisch reine salzsaure Glutaminsäure lieferte. Die Ausbeute an reiner salzsaurer Glutaminsäure betrug ungefähr 16 bis 18 Percent vom Gewichte des lufttrockenen Horns.

Die Krystalle wurden als salzsaure Glutaminsäure erkannt durch die krystallographische Untersuchung und durch die folgenden Resultate der chemischen Analyse:

I. 0·4264 Grm. Substanz verbrannt im Bajonnettrohr mit chromsaurem Blei bei vorgelegtem Silber und Kupfer gaben: 0·5132 Grm. CO_2 entsprechend 0·13996 Grm. C und 0·2239 Grm. H_2O entsprechend 0·02487 Grm. H.

II. 0·3123 Grm. gab. 0·2424 Grm. AgCl entsprech. 0·05996 Grm. Cl.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	
C_5	60	32·7%	32·8	—	%
H_{10}....	10	5·4 „	5·8	—	„
N.....	14	7·6 „	—	—	„
O_4	64	34·9 „	—	—	„
Cl	33·5	19·4 „	—	19·2	„
	183·5	100·0			

Aus der von den Krystallen der salzsauren Glutaminsäure abgesaugten Mutterlauge wurde nach dem Verdünnen im warmen Zustande durch Kupferoxydul die Hauptmenge der Salzsäure gefällt. Die vom Kupferchlorür noch heiss abfiltrirte Flüssigkeit schied beim Erkalten reichlich farblose Krystalle ab, welche aus fast chemisch reinem Tyrosin bestanden. Hier hatte sich der grösste Theil, nämlich etwa $^2/_3$ des gesammten, bei der Zersetzung entstandenen Tyrosins ausgeschieden. Das Filtrat vom Tyrosin wurde mit Schwefelwasserstoff vom Kupfer befreit und eingedampft. Bei gehöriger Concentration schied sich wieder etwas Tyrosin aus, dasselbe war stark gefärbt. Nach dem Abfiltriren desselben wurde die Flüssigkeit weiter eingeengt und es krystallisirte neuerdings Tyrosin heraus, diesmal aber gemengt mit viel Leucin. Die von der Krystallmasse abgesaugte Flüssigkeit lieferte bei weiterem Eindampfen noch eine Krystallisation von viel Leucin mit wenig Tyrosin. Die Gesammtmenge des aus dem Horn erhaltenen Tyrosins, auf lufttrockenes Rohmaterial berechnet, betrug 3 bis 4%.

Die dicke Mutterlauge vom Leucin und Tyrosin wurde mit destillirtem Wasser verdünnt und, um den letzten Rest der Salzsäure zu entfernen, mit Silberoxyd warm behandelt; dabei entwickelte sich reichlich Ammoniak aus dem bei der Zersetzung des Horns gebildeten Salmiak. Das Chlorsilber wurde abfiltrirt, mit Wasser ausgekocht und die gesammten Filtrate mit Schwefelwasserstoff behandelt, um das gelöste Silber zu entfernen. Der Überschuss vom Schwefelwasserstoff wurde durch Kochen verjagt und die Flüssigkeit unter Vermeidung jeden Überschusses mit Bleiessig gefällt. Es bildete sich ein voluminöser Niederschlag, der asparaginsaures Blei enthielt.

Das Filtrat von diesem Niederschlage durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, dann heiss mit Kupferhydrat[1] gesättigt, gab auf Zusatz von Bleiessig neuerdings einen Niederschlag von asparaginsaurem Blei.

In der letzten Mutterlauge finden sich die unorganischen Salze (respective deren durch Salzsäure entstandene Umwandlungsproducte) der angewendeten Hornsubstanz, ferner enthält diese Lauge noch etwas Glutaminsäure, Asparaginsäure und ziemlich viel Leucin. Nur durch fortgesetzte, sehr mühsame Krystallisationsversuche gelingt es, diese Mutterlauge aufzuarbeiten.

Die Ausbeute an Rohleucin betrug ungefähr 15% vom Gewichte der lufttrockenen Hornsubstanz. Das nach dem erwähnten Verfahren von Huppert gereinigte, schneeweisse Leucin gab bei der Analyse folgende Resultate:

0·2158 Grm. Substanz, verbrannt[2] mit Kupferoxyd bei vorgelegtem Kupfer, lieferten 0·4325 Grm. CO_2, entsprechend 0·1180 Grm. C und 0·1949 Grm. H_2O, entsprechend 0·02165 Grm. H.

		Berechnet	Gefunden
C_6	72	54·96%	54·68%
H_{13}	13	9·92 „	10·03 „
N	14	10·68 „	— „
O_2	32	24·44 „	— „
	131	100·00	

Das asparaginsaure Blei wurde in Wasser suspendirt und unter Erhitzen mit Schwefelwasserstoff zersetzt; das heisse, wässerige Filtrat, welches die freie Asparaginsäure enthielt,

[1] Bereitet nach Böttger. (Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. f. 1856 und 1857, pag. 28; Jahresber. f. Chemie 1858, pag. 198.

[2] Das Verbrennungsrohr war bei den Analysen an dem gegen den Sauerstoffgasometer gelegenen Ende mit einem Kautschukstöpsel versehen, der einen Glashahn trug. Dieser blieb so lange geschlossen, bis die Zersetzung der organischen Substanz vollendet war und wurde erst zu Ende der Verbrennung geöffnet, um den für die Oxydation der ausgeschiedenen Kohle erforderlichen Sauerstoff zuzuleiten.

wurde mit einer Lösung von essigsaurem Kupfer versetzt. Nach kurzer Zeit krystallisirten aus der Flüssigkeit prachtvolle blassblaue Nadelbüschel, der Form nach ähnlich den Krystallen des Tyrosins, heraus, die aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt wurden.

Die Elementaranalyse des so gereinigten asparaginsauren Kupfers ergab:

0·2573 Grm. bei 120° C. getrockneter Substanz, verbrannt mit Kupferoxyd bei vorgelegtem Kupfer, lieferten 0·2351 Grm. CO_2, entsprechend 0·0641 Grm. C, 0·0676 Grm. H_2O entsprechend 0·0075 Grm. H und 0·1057 Grm. CuO entsprechend 0·0844 Grm. Cu.

	Berechnet		Gefunden
C_4	48	24·69%	24·91%
H_5	5	2·57 "	2·91 "
O_4	64	32·93 "	— "
N	14	7·20 "	— "
Cu ...	63·4	32·61 "	32·80 "
	194·4	100·00	

Aus einem Kilogramm Horn wurden ungefähr 2 Grm. asparaginsaures Kupfer erhalten.

Es wurden auch einige Elementaranalysen der Hornsubstanz, respective Bestimmungen von Kohlenstoff und Wasserstoff vorgenommen. Das zu denselben verwendete Materiale bestand aus sorgfältig ausgelesenen, verschieden gefärbten Hornspänen, welche durch erschöpfende Behandlung mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigt waren.

I. 0·2359 Grm. Horn, verbrannt mit chromsaurem Blei bei vorgelegtem Kupfer, gaben 0·4306 Grm. CO_2 entsprechend 0·11743 Grm. C und 0·1560 Grm. H_2O entsprechend 0·0173 Grm. H.

II. 0·2770 Grm. Horn gaben 0·5056 Grm. CO_2 entsprechend 0·1379 Grm. C, 0·1694 Grm. H_2O entsprechend 0·01882 Grm. H und hinterliessen im Schiffchen 0·0017 Grm. Asche.

III. 0·3651 Grm. Horn gaben 0·6858 Grm. CO_2 entsprechend 0·18704 Grm. C, 0·2221 Grm. H_2O entsprechend 0·02467 Grm. H und hinterlissen im Schiffchen 0·0005 Grm. Asche.

IV. 0·2120 Grm. Horn gaben 0·4061 Grm. CO_2 entsprechend 0·11075 Grm. C und 0·1330 Grm. H_2O entsprechend 0·01477 Grm. H.

	I.	II.	III.	IV.	Mittel.
C........	49·78	50·09	51·30	52·24	50·86
H........	7·23	6·84	6·76	6·96	6·94
Asche	—	0·61	0·13	—	—

Ältere Analysen der Hornsubstanz [1] hatten einen mittleren Gehalt von 51·03% C und 6·80% H ergeben.

Es ist bekannt, dass das Horn beim Kochen mit Säuren, ja schon beim Erhitzen mit Wasser allein, Schwefelwasserstoff liefert. Ich hatte Gelegenheit zu beobachten, dass, wenn man Hornspäne mit kaltem destillirten Wasser befeuchtet und ruhig stehen lässt, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit Schwefelwasserstoff entwickelt, der leicht mit Bleizuckerpapier nachgewiesen werden kann. Selbst wenn man lufttrockenes Horn in einem gut verschlossenen Gefässe aufbewahrt, kann man in der Luft dieses Gefässes nach einem Tage schon Schwefelwasserstoff nachweisen. Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass dieser Schwefelwasserstoff aus der Laboratoriumsluft herstamme und vom Horn absorbirt sei, wurde ganz frisches zerkleinertes Horn in einem von den Arbeitsräumen des Laboratoriums getrennten Zimmer, theils lufttrocken, theils mit Wasser befeuchtet, in verschlossenen Gefässen aufbewahrt; in beiden Fällen konnte nach kurzer Zeit Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden. Schwarzes und weisses Horn verhielten sich in dieser Hinsicht ganz gleich.

Wurden die Hornspänne bei 100° C. oder bei gewöhnlicher Temperatur durch einen andauernden, über Schwefelsäure getrockneten Luftstrom getrocknet, so entwickelten sie, so lange der Zutritt von Feuchtigkeit abgehalten wurde, keinen Schwefelwasserstoff; sobald man aber die trockenen Hornspäne befeuchtete

[1] Physiolog. Chemie von Hoppe-Seyler. Berlin 1877, pag. 90.

oder nur der feuchten Luft aussetzte, begann auf's Neue die Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

Nach diesen Beobachtungen muss selbstverständlich das Horn, wenn es im Zustande feiner Vertheilung, wie sie die Hornspäne darstellen, im nicht vollkommen trockenen Zustande aufbewahrt wird, unter Schwefelwasserstoffentwickelung fortwährend seinen Schwefelgehalt verringern. Um zu erfahren, wie gross diese Verminderung des Schwefelgehaltes in einer gegebenen Zeit sei, habe ich mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigte Hornspäne mit Wasser schwach befeuchtet, in mehrere Gläser vertheilt, deren Inneres nur durch Filtrirpapierverschluss vor Staub geschützt war und von Zeit zu Zeit eine Schwefelbestimmung ausgeführt. Die Resultate waren folgende:

A. (Graue Hornspäne.)

I. 0·9849 Grm. gaben 0·2566 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0·03524 Grm. S = 3·58%.[1]

II. 1·0425 Grm. von denselben Hornspänen, durch drei Tage feucht gehalten, bis sich das Bleizuckerpapier deutlich schwärzte, gaben 0·2698 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0·03705 Grm. S = **3·55%**.

B. (Weisse Hornspäne.)

I. 1·5012 Grm. gaben 0·3286 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0·04513 Grm. S = **3·04%**.

II. Dieselben Hornspäne, 15 Tage feucht gehalten.

2·9105 Grm. wogen nach dem Befeuchten und abermaligen Trocknen bis zum constanten Gewichte 2·8693 Grm. und gaben 0·6103 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0·0839 Grm. S = **2.92%**.

---

[1] Die Schwefelbestimmung geschah immer nach folgender Methode: Die bei 100° zum constanten Gewichte getrockneten Hornspäne wurden in chemisch reiner Kalilauge gelöst, in die Lösung wurde Chlorgas bis zum Überschusse eingeleitet, hierauf die Flüssigkeit mit concentrirter Salzsäure wiederholt abgedampft, bis sich kein Chlor mehr entwickelte, dann mit Wasser verdünnt, filtrirt, mit Chlorbaryum gefällt und der schwefelsaure Baryt nach entsprechender Behandlung gewogen.

III. Dieselben Hornspäne, 4 Wochen feucht gehalten.
2·2709 Grm. gaben 0·4719 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0·06481 Grm. S = **2·85%**.

IV. Dieselben Hornspäne, 6 Wochen feucht gehalten.
1·8265 Grm. gaben 0·3700 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0·05081 Grm. S = **2·78%**.

C. (Graue Hornspäne.)

I. 0·6981 Grm. gaben 0·1699 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0·02334 Grm. S = **3·34%**.

II. Dieselben Hornspäne, 8 Tage feucht gehalten.
1·4202 Grm. wogen nach dem Befeuchten und abermaligen Trocknen bis zum constanten Gewichte 1·4105 Grm. und gaben 0·3347 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0·04597 Grm. S = **3·25%**.

Versuchsreihe *A.*

	Am Anfange	Nach 3 Tagen
Schwefelgehalt	3·58%	3·55%

Versuchsreihe *B.*

	Am Anfange	Nach 15 Tagen	Nach 4 Wochen	Nach 6 Wochen
Schwefelgehalt	3·04%	2·92%	2·85%	2·78%.

Versuchsreihe *C.*

	Am Anfange	Nach 8 Tagen
Schwefelgehalt	3·34%	3·25%.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass das Horn schon im lufttrockenen Zustande, in welchem es immer mehrere Procent Wasser enthält, sich continuirlich zersetzt und dabei schwefelärmer wird. Bei dieser Zersetzung (Fäulniss?) geht sicher nicht Schwefelwasserstoff allein fort, sondern es müssen auch andere gasförmige Producte sich bilden, weil die Gewichtsabnahme immer mehr beträgt, als die Menge des Schwefelwasserstoffes, welcher entweicht und die Schwefelabnahme verursacht. Die unter *B*, II. und *C*, II. angeführten Versuche liefern die Belege hiefür.

Diese Zersetzung des Horns macht es erklärlich, dass bei den Elementaranalysen Werthe gefunden werden, die je nach dem Alter, respective dem Grade der erfolgten Zersetzung mehr oder weniger von einander abweichen müssen.

Als Resultat meiner Untersuchung ergibt sich demnach, dass die Hornsubstanz beim Kochen mit Salzsäure folgende Zersetzungsproducte liefert:

1. Glutaminsäure,
2. Asparaginsäure,
3. Leucin,
4. Tyrosin,
5. Ammoniak,
6. Schwefelwasserstoff.

In der Literatur finden sich folgende Angaben über die Zersetzungsproducte des Horns beim Kochen mit Säuren und Alkalien:

F. Hinterberger[1] fand beim Kochen der Hornspäne mit verdünnter Schwefelsäure, sowie beim Schmelzen derselben mit Kalihydrat als Zersetzungsproducte: Leucin und Tyrosin, im letzteren Falle auch Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure.

W. Kreusler[2] fand in den Rückständen von der Darstellung des Tyrosins aus Horn durch Kochen mit Schwefelsäure sehr geringe Mengen von Asparaginsäure und betont ausdrücklich, dass die Glutaminsäure sich unter den Zersetzungproducten nicht findet.

Haare.

Menschenhaare, von meistens schwarzer Farbe, wurden in der beim Horn beschriebenen Weise mit Salzsäure und verschiedenen Mengen Zinnchlorür gekocht, oder mit Salzsäure allein gekocht und erst dann Zinnchlorür zugesetzt vor der Fällung mit

---

[1] Untersuchung des Ochsenhorns. Annal. der Chem. und Pharm. 1849. LXXI. Bd., pag. 70.

[2] Asparaginsäure als Zersetzungsproduct thierischer Proteïnstoffe. Journal f. pract. Chem. 1869. CVII. Bd., pag. 240.

Schwefelwasserstoff. Die Resultate waren bei den verschiedenen Versuchen gleich.

Die Verarbeitung der bei der Zersetzung erhaltenen Flüssigkeit geschah genau so, wie es beim Horn angegeben ist. Das Resultat der Zersetzung stimmt auch mit dem des Horns überein.

Es wurde aus den Haaren erhalten ungefähr: 15% Glutaminsäure, 3% Tyrosin, 14% Leucin, weniger als 0·1% Asparaginsäure, ferner bedeutende Mengen von Ammoniak und Schwefelwasserstoff.

Die salzsaure Glutaminsäure ergab bei der Elementaranalyse folgende Resultate:

I. 0·3952 Grm. Substanz, verbrannt im Bajonnetterohr mit chromsaurem Blei und vorgelegtem metallischem Silber und Kupfer, lieferten 0·4739 Grm. CO_2, entsprechend 0·12924 Grm. C und 0·2058 Grm. H_2O entsprechend 0·02286 Grm. H.

II. 0·2949 Grm. lieferten 0·23138 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0·05724 Grm. Cl.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_5	60	32·7%	32·7%	— %
H_{10} ...	10	5·4 „	5·7 „	— „
N	14	7·6 „	— „	— „
O_4....	64	34·9 „	— „	— „
Cl....	35·5	19·4 „	— „	19·4 „
	183·5	100·0		

Das gereinigte Leucin ergab bei der Elementaranalyse Folgendes:

0·2503 Grm. verbrannt mit Kupferoxyd bei vorgelegtem Kupfer gaben 0·5084 Grm. CO_2, entsprechend 0·13865 Grm. C und 0·2289 Grm. H_2O, entsprechend 0·02543 Grm. H.

	Berechnet		Gefunden
C_6....	72	54·96%	55·39%
H_{13}...	13	9·92 „	10·16 „
N	14	10·68 „	— „
O_2....	32	24·44 „	— „
	131	100·00	

Das asparaginsaure Kupfer lieferte bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0·3426 Grm. bei 120° C. getrockneter Substanz, verbrannt mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer, gaben 0·3080 Grm. CO_2, entsprechend 0·0840 Grm. C, 0·0864 Grm. H_2O, entsprechend 0·0096 Grm. H und 0·1381 Grm. CuO entsprechend 0·11028 Grm. Cu.

	Berechnet		Gefunden
C_4....	48	24·69%	24·55%
H_5 ...	5	2·57 „	2·82 „
O_4 ...	64	32·93 „	— „
N ...	14	7·20 „	— „
Cu ...	63·4	32·61 „	32·48 „
	194·4	100·00	

Beim Kochen mit Salzsäure entwickelt sich aus den Haaren ebenso wie aus dem Horn reichlich Schwefelwasserstoff. Um zu erfahren, ob die Haare im befeuchteten Zustande sich ebenso rasch, wie das Horn, unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzen, wurden Versuche angestellt, wie sie beim Horn beschrieben sind. Es konnte in keinem Falle eine solche Zersetzung der Haare constatirt werden, wie sie beim Horn regelmässig beobachtet wurde. Wenn befeuchtete Haare selbst mehrere Tage in einem verschlossenen Gefäss aufbewahrt worden waren, zeigte Bleizuckerpapier, welches man in das Glas brachte, nicht die Spur einer Schwefelwasserstoffreaction.

Eine Elementaranalyse wurde von rothem Menschenhaare ausgeführt, das mit Wasser, Alkohol und Äther extrahirt war, dieselbe ergab:

I. 0·2099 Grm. Haare lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei, bei vorgelegtem Kupfer 0·3968 Grm. CO_2, entsprechend 0·10822 Grm. C und 0·1367 Grm. H_2O entsprechend 0·01517 Grm. H.

II. 0·7550 Grm. Haare lieferten 0·2440 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0·03351 Grm. S.

C.... 51·56%
H.... 7·22 „
S.... 4·44 „

Diese Zahlen stimmen mit den über die Zusammensetzung der Menschenhaare vorliegenden recht gut überein.

Über die Zersetzungsproducte der Haare beim Kochen mit Säuren existiren in der Literatur folgende Angaben:

Van Laer [1] fand beim Kochen der Haare mit Salzsäure Chlorammonium und Huminsäure.

A. C. Leyer und Köller [2] fanden beim Kochen der Haare mit verdünnter Schwefelsäure Leucin, Tyrosin und Ammoniak.

Leim.

Als Materiale für die Darstellung der Zersetzungsproducte des Leims diente die feinste französische Gelatine des Handels. Dieselbe war fast farblos, durchsichtig und enthielt 3·5% Asche (zum grössten Theile aus Gyps bestehend) und 15% Wasser.

Die durch die Zersetzung mit kochender Salzsäure erhaltene Flüssigkeit lieferte nach der Entfernung des Zinns und nach dem Eindampfen einen durchsichtigen, rothbraunen Syrup, aus dem sich bald Krystalle von Gyps abschieden. Nach etwa zwei Wochen war die ganze Masse erstarrt. Die Verarbeitung der letzteren geschah wie beim Horn und den Haaren.

Die durch Absaugen gereinigte Krystallmasse bestand aus Gyps und salzsaurer Glutaminsäure; die beiden liessen sich wegen ihrer verschiedenen Löslichkeit im Wasser leicht trennen. An salzsaurer Glutaminsäure wurden, auf lufttrockenen Leim berechnet, etwa 15 bis 18% gewonnen. Die krystallo-

---

[1] J. Berzelius, Jahresbericht 1844, pag. 617.

[2] Zersetzungsproducte der Federn, Igelstacheln, Haare, des Globulins, Hämatins und der Flügeldecken der Maikäfer mit verdünnter Schwefelsäure. Annalen der Chem. und Pharm. 1852, LXXXIII. Bd., pag. 332.

graphische Bestimmung und die chemische Analyse erwiesen die Identität der aus dem Leim erhaltenen salzsauren Glutaminsäure mit jener, welche aus Horn, Haaren und Eiweiskörpern resultirte. Wiederholt umkrystallisirt, ergab die Verbindung bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·4066 Grm. Substanz, verbrannt im Bajonnettrohr mit chromsaurem Blei bei vorgelegtem metallischem Silber und Kupfer gaben 0·2120 Grm. H_2O, entsprechend 0·0234 Grm. H und 0·4900 Grm. CO_2, entsprechend 0·1336 Grm. C.

II. 0·2700 Grm. Substanz gaben 0·20981 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0·0519 Grm. Cl.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_5....	60	32·7%	32·8%	— %
H_{10}...	10	5·4 „	5·7 „	— „
N	14	7·6 „	— „	— „
O_4....	64	34·9 „	— „	— „
Cl	35·5	19·4 „	— „	19·2 „
	183·5	100·0		

Es wurde auch das Kupfersalz der Glutaminsäure dargestellt.

0·3167 Grm. desselben bei 120° C. getrocknet, gaben 0·1196 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 0·0955 Grm. Cu.

Berechnet für $C_5H_7CuNO_4$	Gefunden
Cu... 30·42%	Cu... 30·16%

Aus der von den Krystallen der salzsauren Glutaminsäure abgesaugten Mutterlauge wurde die Hauptmenge der Salzsäure durch Kochen mit Überschuss von Bleioxyd abgeschieden, da sich nach meinen Erfahrungen das Kupferoxydul im vorliegenden Falle zu diesem Zwecke nicht eignet. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit, hierauf stark eingedampft; es krystallisirte eine bedeutende Menge von Leucin heraus. Aus

der von dem Leucin abgesaugten Mutterlauge wurde mit Silberoxyd zuerst der Rest der Salzsäure entfernt, das in Lösung gegangene Silber durch Schwefelwasserstoff gefällt und im Filtrate Asparaginsäure gesucht.

Es ist mir nicht gelungen, die Asparaginsäure unter den nach der beschriebenen Methode aus dem Leim erhaltenen Zersetzungsproducten aufzufinden, obwohl ich drei verschiedene Zersetzungsversuche mit je 1 Kgrm. Leim vornahm und in allen bei der Verarbeitung erhaltenen Niederschlägen und Flüssigkeiten sorgfältig darnach suchte.

Gaethgens[1] und Hofmeister[2] haben bei der Zersetzung des Leims durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geringe Mengen von Asparaginsäure erhalten.

Da ich unter den Zersetzungsproducten von Horn und Haaren die Asparaginsäure aufgefunden habe, so kann der Grund dafür, dass ich diese Verbindung unter den Zersetzungsproducten des Leims nicht fand, kaum in der Abscheidungsmethode liegen, sondern er ist vielleicht darin zu suchen, dass die aus dem Leim durch Kochen mit Salzsäure in nur sehr geringer Menge gebildete Asparaginsäure durch das so lange fortgesetzte Kochen zerstört wurde, denn während Gaethgens nur 6 bis 12 Stunden mit Säure kochte, habe ich nach den Angaben von Hlasiwetz und Habermann in allen Versuchen 72 Stunden lang gekocht.

Die Flüssigkeit, welche nach den zur Abscheidung der Asparaginsäure angestellten Versuchen resultirte, wurde mit Schwefelwasserstoff vom Blei, respective Silber befreit, auf ein kleines Volum abgedampft und mit Alkohol ausgekocht, der Leucin löste, während Glycocoll und unorganische Salze ungelöst blieben.

Das gereinigte Leucin gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·1183 Grm. Substanz lieferten 0·2379 Grm. CO_2, entsprechend 0·0649 Grm. C und 0·1085 Grm. H_2O entsprechend 0·01205 Grm. H.

---

[1] Zur Kenntniss der Zersetzungsproducte des Leims. Zeitschrift für physiologische Chemie von Hoppe-Seyler, I. Bd., pag. 299.

[2] Diese Sitzungsber., II. Abth., LXXV. Bd., 3. Heft, pag. 469.

		Berechnet	Gefunden
C_6....	72	54·96%	54·86%
H_{13}...	13	9·92 „	10·19 „
N....	14	10·68 „	— „
O_2....	32	24·44 „	— „
	131	100·00	

Das Glycocoll wurde auf krystallographischem Wege, sowie nach seinen äusseren Eigenschaften identificirt; eine Analyse desselben erschien überflüssig, um so mehr als diese Verbindung stets als Zersetzungsproduct des Leims bei Behandlung mit Säuren und Alkalien erhalten worden ist.

Als Zersetzungsproducte des Leims habe ich also erhalten:

1. Glutaminsäure,
2. Leucin,
3. Glycocoll,
4. Ammoniak und
5. Schwefelwasserstoff.

Dieses Resultat unterscheidet sich von den bisher gewonnenen wesentlich in Hinsicht auf die Glutaminsäure, indem Schützenberger und Bourgeois[1] aus dem Leim nur Spuren von Glutaminsäure erhielten und Gaethgens[2] die Existenz dieser Verbindung nur aus den physikalischen Eigenschaften eines Kupfersalzes, das er bekommen hatte, erschliesst, während ich, wie schon angegeben, reichliche Mengen salzsaurer Glutaminsäure in der ersten Krystallisation des Gemisches der Zersetzungsproducte fand.

Über die Zersetzungsproducte des Leims beim Kochen mit Säuren und Alkalien sind folgende Angaben vorhanden:

Mulder[3] fand beim Kochen des Leims mit Kalilauge als Zersetzungsproducte: Glycocoll und Leucin.

---

[1] Recherches sur la constitution des matières collagènes. Comptes rendus, t. 82, pag. 262, 1876.

[2] l. c. pag. 305.

[3] Journal f. pract. Chem. XVI. Bd., pag. 29.

Braconnot[1] behandelte den Leim mit verdünnter Schwefelsäure und fand folgende Zersetzungsproducte: Glycocoll, Leucin, Ammoniak und eine stickstoffarme durch Gerbsäure fällbare Materie.

Schützenberger und A. Bourgeois[2] behandelten den Leim mit Barythydrat nach der Methode von Schützenberger[2] die er zur Zersetzung der Eiweisskörper anwendete, und fanden, dass hier Ammoniak, Kohlensäure und Oxalsäure in dem Verhältnisse gebildet werden, dass man annehmen kann, sie entstehen aus Harnstoff und Oxamid. Ferner bekamen sie ein Amidgemenge, welches aus Glycocoll, Alanin, Amidobuttersäure und Amidoverbindungen der Acrylreihe zusammengesetzt war und Spuren von Glutaminsäure enthielt.

C. Gaethgens[2] fand bei der Behandlung des Leims nach der oben erwähnten Methode ausser der geringen Menge Asparaginsäure Glycocoll, Leucin und (vielleicht) Alanin.

F. Hofmeister[3] zersetzte Leimpeptone nach der Methode von Hlasiwetz und Habermann und fand Glycocoll und Leucin als Zersetzungsproducte derselben.

Hornhaut.

Etwa 500 sorgfältig auspräparirte Hornhäute von Pferde- und Ochsenaugen wurden zuerst mit verdünnter Kochsalzlösung, dann mit Wasser extrahirt, um Myosin und Alkalialbuminat aus denselben zu entfernen;[4] hierauf mit Wasser gekocht und dann die Epithelschichte, sowie die gerunzelte Descemet'sche Haut mechanisch entfernt.

Das so vorbereitete Materiale wurde nun durch Kochen mit Salzsäure zerlegt und aus dem Gemenge der Zersetzungsproducte

1 Annal. Chim. Phys., t. 13, pag. 113.

2 l. c.

3 Über die chemische Structur des Collagens. Zeitschrift f. physiol. Chemie von Hoppe-Seyler II. Bd., pg. 299.

4 P. Bruns, Chemische Untersuchungen über die Hornhaut des Auges. Med.-chemische Untersuchungen von Hoppe-Seyler. 1866—71, pag. 260.

wurden die einzelnen Bestandtheile wieder in der beschriebenen Weise getrennt.

Beim Kochen mit Salzsäure bemerkte ich sofort als erstes Zersetzungsproduct den Schwefelwasserstoff. Die aus der ersten Krystallisation der eingedampften Flüssigkeit durch Umkrystallisiren gereinigten Krystalle erwiesen sich nach der krystallographischen und chemischen Untersuchung als salzsaure Glutaminsäure. Die Chlorbestimmung ergab:

0·2232 Grm. Substanz gaben 0·1453 Grm. Chlorsilber und 0·0213 Grm. Silber entsprechend 0·04295 Grm. Cl.

Berechnet für $C_5H_{10}NO_4Cl$	Gefunden
Cl.... 19·34%	Cl.... 19·24%.

In der von der salzsauren Glutaminsäure abgesaugten Mutterlauge wurden noch nachgewiesen: Ammoniak, Spuren von Tyrosin, ziemlich viel Leucin und merkliche Mengen von Glycocoll. Asparaginsäure wurde nicht gefunden; ebenso habe ich vergebens nach einem Körper gesucht, der alkalische Kupferlösung reducirt.

Das Tyrosin sowie das Leucin wurden durch ihr qualitatives Verhalten erkannt, das Glycocoll wurde durch wiederholtes sorgfältiges Umkrystallisiren in messbare Krystalle verwandelt, welche von Herrn F. Becke krystallographisch untersucht und von mir chemisch analysirt wurden. Herr Becke theilte mir über die ausgeführten Bestimmungen an den ihm übergebenen Krystallen des Glycocolls Folgendes mit:

Die übergebenen Krystalle gehören dem monoklinen System an und sind begrenzt von den Flächen (100) *a*, (010) *b*, (001) *c*.

$$a . b = 90°$$
$$b . c = 90°$$
$$a . c = 68° \ 4'$$

Letzterer Winkel wird von Schabus[1] mit 68°20′ angegeben. Parallel *b* vollkommene Spaltbarkeit.

---

[1] Bestimmung der Krystallgestalten im chem. Laboratorium erzeugter Producte. Wien 1855, pag. 181.

Optisches Verhalten: Im parallel polarisirten Licht der monoklinen Symmetrie entsprechend durch *a* und *c* parallel den Kanten orientirt.

Auf *b* macht eine Auslöschung einen Winkel von 12·5° mit der Normalen auf *a*. Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene; durch *b* beide Axen am äussersten Rande des Gesichtsfeldes sichtbar. Deutliche gekreuzte Dispersion.

Axenebene, im selben Sinne geneigt wie *c*, macht mit *a* einen Winkel von 77·5°; durch *b* gesehen optisch negativ.

Die Analyse der Krystalle ergab:

0·2113 Grm. Substanz verbrannt mit Kupferoxyd bei vorgelegtem metallischen Kupfer gaben 0·2504 Grm. CO_2, entsprechend 0·0682 Grm. C und 0·1290 Grm. H_2O entsprechend 0·0143 Grm. H.

	Berechnet		Gefunden
C_2....	24	32·00%	32·32%
H_5 ...	5	6·66 „	6·76 „
N	14	18·66 „	— „
O_2....	32	42·68 „	— „
	75	100·00.	

Die Zersetzung der Hornhaut hat mir also ergeben:

1. Glutaminsäure,
2. Leucin,
3. Glycocoll,
4. Spuren von Tyrosin,
5. Ammoniak,
6. Schwefelwasserstoff.

Ob die geringe Menge des Tyrosins auf Rechnung des Chondrogens zu schreiben ist, wage ich nicht definitiv zu entscheiden, da es wohl auch möglich ist, dass dieses Zersetzungsproduct seine Existenz dem Vorhandensein von Eiweisssubstanz in dem verarbeiteten Materiale verdankt.

Um den raschen Fortschritten der medicinischen Wissenschaften und dem grossen ärztlichen Lese-Publicum Rechnung zu tragen, hat die mathem.-naturwissenschaftliche Classe der kais. Akademie der Wissenschaften beschlossen, vom Jahrgange 1872 an die in ihren Sitzungsberichten veröffentlichten Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin in eine besondere Abtheilung zu vereinigen und von dieser eine erhöhte Auflage in den Buchhandel zu bringen.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe werden daher vom Jahre 1872 (Band LXV) an in folgenden **drei** gesonderten **Abtheilungen** erscheinen, welche auch einzeln bezogen werden können:

I. Abtheilung: Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Botanik, Zoologie, Geologie und Paläontologie.

II. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

III. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin.

Von der I. und II. Abtheilung werden jährlich 5—7 und von der III. Abtheilung 3—4 Hefte erscheinen.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Abhandlungen und das Verzeichniss der eingelangten Druckschriften voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, Postgasse 6) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird wie bisher, 8 Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXX. BAND. II. HEFT.

Jahrgang 1879. — Juli.

(Mit 3 Tafeln und 6 Holzschnitten.)

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.



WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,
UCH HÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1880.

INHALT

des 2. Heftes (Juli 1879) des LXXX. Bandes, II. Abth. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 50 kr. = 3 RMk.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXX. Band.

ZWEITE ABTHEILUNG.

7.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

XVI. SITZUNG VOM 3. JULI 1879.

Herr Hofrath Freih. v. Burg übernimmt als Alterspräsident den Vorsitz und Herr Director Weiss in Verhinderung des Herrn Hofrathes Stefan die Function des Secretärs.

Der Verein böhmischer Ärzte in Prag ladet die kaiserliche Akademie der Wissenschaften zu der von demselben in Gemeinschaft mit der Königgrätzer Stadtvertretung veranstalteten feierlichen Einsetzung der Gedenktafel am Geburtshause weiland des Präsidenten der Akademie Hofrathes Karl Freih. v. Rokitansky in Königgrätz am 3. August d. J. ein.

Herr Prof. Dr. C. B. Brühl, Vorstand des zootomischen Institutes der Wiener Universität, übermittelt für die akademische Bibliothek die bis jetzt erschienenen dreizehn Lieferungen seiner „Zootomie aller Thierclassen", nebst einem Separatabdruck seiner Abhandlung, betitelt: „Einiges über das Gehirn der Wirbelthiere etc."

Herr Regierungsrath A. Steinhauser, d. Z. in Waidhofen a. d. Y., dankt für den ihm zur Herausgabe seiner zwanzigstelligen Logarithmentafeln von der kaiserl. Akademie der Wissenschaften gewährten Druckkostenbeitrag.

Das w. M. Herr Prof. A. Winckler übersendet eine Abhandlung des Herrn stud. techn. Karl Bobek in Prag: „Über ebene rationale Curven vierter Ordnung."

Das c. M. Herr Prof. Dr. A v. Waltenhofen in Prag übersendet eine Abhandlung: „Über eine directe Messung der Inductionsarbeit und eine daraus abgeleitete Bestimmung des mechanischen Äquivalentes der Wärme".

Das c. M. Herr Prof. E. Weyr übersendet zwei Abhandlungen:

1. „Über vierfach berührende Kegelschnitte der Curven vierter Ordnung mit drei Doppelpunkten,“ von Herrn stud. techn. Adolf Ameseder in Wien.
2. „Über eine besondere Erzeugungsweise des orthogonalen Hyperboloids und über Büschel orthogonaler Kegel und Hyperboloide“, von Herrn Franz Ruth, emerit. Assistenten der techn. Hochschule zu Graz, d. Z. in Zürich.

Der Secretär-Stellvertreter legt noch folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über die krystallisirbaren Bestandtheile des Corallins“, Fortsetzung einer von der Akademie subventionirten Arbeit des Herrn Karl Zulkowsky, Professor der chemischen Technologie an der technischen Hochschule in Brünn.
2. „Über Kettenbrüche“, von Herrn Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck.
3. „Über die durch elektrische Strahlen erregte Phosphorescenz“, von Herrn Eugen Goldstein in Berlin.

Das w. M. Herr Hofrath E. v. Brücke überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Über einige Consequenzen der Young-Helmholtz'schen Theorie“.

Das w. M. Herr Hofrath v. Hochstetter legt in seinem Namen und im Namen des Herrn Karl Deschmann, Custos am Landesmuseum zu Laibach, eine für die Denkschriften bestimmte Abhandlung vor unter dem Titel: „Prähistorische Ansiedlungen und Begräbnissstätten in Krain“ nebst einem Anhange über die Skelette aus den Gräbern von Roje bei Moräutsch in Krain von Herrn J. Szombathy.

Das w. M. Herr Director E. Weiss bespricht die Entdeckung eines Kometen durch L. Swift in Rochester.

Am 21. Juni lief von Smithsonian Institution in Washington folgendes Telegramm ein:

„Washington June 20. Lewis Swift, discovered comet four days ago at Rochester N. Y.; detected motion at one o'clock this morning at right ascension about $2^h\ 30^m$, declination north 58° motion a little over one degree of north, bright, with short tail.“

Herr Dr. J. Puluj, Privatdocent und Assistent am physikalischen Cabinete der Wiener Universität, überreicht eine Mittheilung „Über das Radiometer“.

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Académie de Médecine: Bulletin 43 Année, 2e série. Tome VIII. Nrs. 24 & 25. Paris, 1879; 8°.

— royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique: Bulletin. 48e année, 2e série. Tome 47. Nr. 5. Bruxelles, 1878; 8°.

Akademie der Wissenschaften, Königl. Preuss., zu Berlin: Monatsbericht. April 1879. Berlin; 8°.

Apotheker-Verein, allgem. österr.: Zeitschrift (nebst Anzeigen-Blatt). XVII. Jahrgang, Nr. 18 & 19. Wien, 1879; 4°.

Astronomische Nachrichten. Band XCV; 7 & 8. Nr. 2263—4. Kiel, 1879; 4°.

Brühl, Carl Bernhard Dr.: Zootomie aller Thierklassen. Lieferung 1—13. Wien; gr. 4°. — Einiges über das Gehirn der Wirbelthiere mit besonderer Berücksichtigung jenes der Frau. Wien, 1878; 12°.

Central-Commission, k. k. statistische: Statistisches Jahrbuch für das Jahr 1876. 7. Heft. Wien, 1879; 8°. — Für das Jahr 1877. 9. Heft. Wien, 1879; 8°.

Christiania, Universität: Aarsberetning for Aaret 1876 & 1877 med Bilage. Christiania, 1877/78; 8°. — Universitets-og Skole-Annaler. Tredie Racke. 3. og 4. Hefte. Juli 1877. Christiania, 1877; 8°. — Tredie Racke. XV. 1ste og 2det Hefte. Juli 1878. Christiania; 8°. — 3die Hefte. Februar, 1879. Christiania; 8°.

— Widenskabs-Selskabet: Forhandlingar. Aar 1876. Christiania, 1877; 8°. — Aar 1877 & 1878. Christiania, 1878 9; 8°. — Register 1868—1877. Christiania, 1879; 8°. — Fortegnelse over Separat-Aftryk. Christiania, 1878; 8.

— Norske Rigsregistranter Tildeels i Uddrag. 6. Binds 2 Hefte. 1631—1634 ved Otto Gr. Lundh. Christiania, 1877; 8°. — 7. Binds. 1. Hefte. 1635—1637 ved Otto Gr. Lundh. Christiania, 1877; 8°.

— Beretning om Bodsfaengslets Virksomhed i Aaret 1876 & 1877. Christiania, 1877—8; 8°.

— Nyt Magazin for Naturvidenskaberne. 23. Binds. 1.—4 Hefte. Christiania, 1877; 8°. — 24. Binds. 1. — 3. Hefte. Christiania, 1878; 8°.

Christiania, Archiv for Matemathik og Naturvidenskab. Andet Bind. 1—4. Hefte. Kristiania, 1877; 8⁰. — Tredie Bind. 1.—4. Hefte. Kristiania, 1878; 8. — Fjerde Bind. 1. Hefte. Kristiania, 1879; 8⁰.

— Tromsø Museums Aarshefter. I. Tromsø, 1878; 8⁰.

— Bidrag til Kundskaben om Norges arktiske Fauna. I. Mollusca regionis arcticae Norvegiae; af Dr. G. O. Sars. Christiania, 1878; 8⁰. — Om Poncelet's Betydning for Geometrien af Elling Holst. Christiania, 1878; 8⁰.

— Festskrift til det kgl. Universitet i Upsala ved dets Jubilaeum i September 1877. Christiania, 1877; 4⁰.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Tome LXXXVIII, Nrs. 23, 24 & 25. Paris, 1879; 4⁰.

Gesellschaft, Deutsche chemische, zu Berlin: Berichte. XII. Jahrgang, Nr. 10. Berlin, 1879; 8⁰.

Gewerbe-Verein, n.-ö.: Wochenschrift. XL. Jahrg. Nr. 25 & 26. Wien, 1879; 4⁰.

Greifswald, Universität: Akademische Schriften pro 1878; 37 Stücke, 4⁰ & 8⁰.

Ingenieur- u. Architekten-Verein, österr.: Wochenschrift. IV. Jahrgang, Nr. 25 & 26. Wien, 1879; 4⁰.

— Zeitschrift. XXXI. Jahrgang 1879. 5. Heft. Wien, gr. 4⁰.

Institut, Norwegisches meteorologisches: Jahrbuch für 1874—1876. Christiania, 1877/78; gr. 4⁰.

Journal, the American of Science and Arts. 3. Series. Vol. XVII. (Whole Number CXVII) Nr. 102. June, 1879. New Haven; 8⁰.

Matcovich, Paolo: Flora crittogamica di Fiume. Cenni generali. Fiume, 1879; 8⁰.

Militär-Comité, k. k. techn. & administrat.: Mittheilungen über Gegenstände des Artillerie- und Genie-Wesens. Jahrgang 1879. 5. Heft. Wien; 4⁰.

Mittheilungen aus J. Perthes' geographischer Anstalt, von Dr. A. Petermann. XXV. Band, 1879. VI. Gotha; 4⁰.

Moniteur scientifique du D^teur^ Quesneville: Journal mensuel. 23ᵉ Année. 3ᵉ Série. Tome IX. 451ᵉ Livraison. — Juillet 1879, Paris; 4⁰.

Museum of comparative Zoology at Harvard College: Bulletin. Vol. V. Nr. 10. Cambridge, 1879; 8⁰.

Nature. Vol. XX, Nrs. 503 & 504. London, 1879; 4°.

Observations, Magnetical and meteorological. Vols. II & III. Batavia, 1878; fol.

Reichsanstalt, k. k. geologische: Abhandlungen. Band XII. Heft 1. Wien, 1879; gr. 4°.

„Revue politique et littéraire“ et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger“. 2me Série, VIIIme Année. Nrs. 51 & 52. Paris, 1879; 4°.

Schwedoff, Théodore: Théorie mathématique des Formes cométaires. Odessa, 1879; 8°.

Società dei Naturalisti in Modena: Annuario. Anno XIII. Disp. 1a e 2a. Serie IIa. Modena, 1879; 8°.

Société Belge de Microscopie: Bulletin. Ve année. Nr. 8. Bruxelles, 1879; 8°.

— mathématique de France: Bulletin. Tome VII. Nr. 4. Paris, 1879; 8°.

Society, the American geographical: Bulletin. 1879. Nr. 2. New York; 8°.

Ungarischer Karpathen-Verein: Jahrbuch. VI. Jahrgang 1879. Késmárk; 8°.

Verein für Landeskunde von Niederösterreich: Blätter. Neue Folge. XII. Jahrgang. Nr. 1—12. Wien, 1878; 8°. — Topographie von Niederösterreich. II. Band, 4. & 5. Heft. Wien, 1879; 4°.

— militär-wissenschaftlicher in Wien: Organ. XVIII. Band, 4. u. 5. Heft. Wien, 1879; 8°.

Wiener medizinische Wochenschrift. XXIX. Jahrgang. Nr. 25 & 26. Wien, 1879; 4°.

Über das Radiometer.

Von Dr. **J. Pulnj,**
Privatdocent und Assistent am physikalischen Cabinete der Wiener Universität.

(Ausgeführt im physikalischen Cabinete der Wiener Universität.)

(Mit 1 Tafel.)

Zur Erklärung der Bewegungserscheinungen in den Radiometern sind bekanntlich mehrere Theorien aufgestellt worden. Während nach der Ansicht, welche die kinetische Gastheorie zu ihrem Ausgangspunkte wählt, [1] die Ursache der Bewegung in der Rückwirkung der zurückprallenden Gasmolecüle an der stärker erwärmten Flügelseite zu suchen ist, soll jene Bewegung nach der Evaporationstheorie [2] durch Verdampfen condensirter Gase, nach der Emissionstheorie [3] durch Aussenden von Körpertheilchen an der bestrahlten Flügelseite und nach einer anderen Ansicht durch Luftströmungen [4] entstehen, welche von der wärmeren zur kälteren Seite der Flügel gerichtet sind und durch Reibung an den Rändern die Flügel mitnehmen.

Wenn auch Herr Prof. Fr. Zöllner gegen eine Voraussetzung, von der die Erklärungsweise der kinetischen Gastheorie ausgeht, mit Recht den Einwand erhoben und durch Rechnung nachgewiesen hat, dass die von den Herren Tait, Dewar und Finkener gemachte Annahme über das Verhältniss der mittleren Weglänge der Gasmolecüle zu den Dimensionen des Gefässes in Wirklichkeit nicht stattfindet, dass die mittlere Weglänge bei der grössten

---

[1] Tait und Dewar. Nature. 1875, July 15.

[2] Osborne Reynolds. Pr. Royal Society 1874, June 18. Govi. Comptes rendus. 1876, 3. Juillet.

[3] Fr. Zöllner. Pogg. Ann. Bd. 160.

[4] Neesen. Pogg. Ann. Bd. 156. Finkener. Pogg. Ann. Bd. 158. O. E. Meyer. Die kinet. Theorie der Gase. p. 154.

erreichbaren Verdünnung im Verhältniss zu den Dimensionen der Kugel des Radiometers nicht, wie angenommen wird, sehr gross, sondern im Gegentheil sehr klein ist, so scheint mir jene Erklärungsweise dennoch die einzige richtige zu sein, da kein zwingender Grund für die Nothwendigkeit jener Annahme vorliegt und die radiometrischen Bewegungen auch ohne Zuhilfenahme derselben erklärt werden können.

Dagegen lässt sich gegen die Evaporations- und Emissionstheorie Folgendes einwenden. Das Drehungsmoment, welches durch die Flamme auf das Radiometer ausgeübt wird, wächst, wie Versuche des Herrn Prof. Finkener[1] gelehrt haben, unter übrigens gleichen Umständen zunächst mit der Verdünnung der Gase, erreicht bei einem gewissen Drucke das Maximum und nimmt bei weiterer Verdünnung wieder ab. Diese Abnahme des Drehungsmomentes beträgt wenigstens 95 Percent des Maximum desselben und es spricht, wie Herr Finkener meint, keine beobachtete Thatsache gegen die Annahme, dass bei fortgesetzter Verdünnung eine beliebige Verkleinerung der Bewegung zu erreichen sei.

Herr Crookes gibt an,[2] dass das Maximum des radiometrischen Effectes für Luft bei einem Drucke von 0·03 Mm. und einer mittleren Weglänge von 2·5Mm. stattfinde. Wird aber der Druck noch weiter erniedrigt (angeblich bis auf 0·000076 Mm.), so sinkt der radiometrische Effect der Strahlung sehr schnell bis auf $^1/_{10}$ seines Maximalwerthes.

Wäre die Verdampfung oder Emission von Körpertheilchen an der bestrahlten Flügelseite die einzige, oder wenigstens die hauptsächliche, Ursache der radiometrischen Bewegungen, so müssten dieselben bei fortgesetzter Verdünnung nicht abnehmen, sondern im Gegentheil zunehmen, da sowohl Verdampfung als Emission von Körpertheilchen erfahrungsgemäss desto lebhafter sein müsste, je kleiner der Druck im gasverdünnten Raume wäre. Es kann aber andererseits an der Voraussetzung, dass alle Körper unabhängig vom Aggregatzustande schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen, nicht gezweifelt werden, es muss daher zugegeben werden, dass auch aus der Emission von Körpertheilchen

---

[1] Pogg. Ann. Bd. 158. p. 579. Juli 1876.

[2] Comptes rendus 11. Déc. 1876.

eine Reactionskraft resultiren wird, um aber die erwähnte Abnahme der radiometrischen Bewegungen zu erklären, muss ferner angenommen werden, dass die aus der Emission resultirenden Reactionskräfte im Vergleich zu den Kräften, welche aus dem Zurückprallen der Molecüle der schon vorhandenen gasigen Materie resultiren, entweder verschwindend oder sehr klein sein müssen, so dass die Bewegungserscheinungen entweder ausschliesslich oder hauptsächlich durch letztere Kräfte bedingt werden.

Beim vollen Atmosphärendrucke ist die durch Bestrahlung geweckte Reactionskraft der zurückprallenden Molecüle zu klein, um den Reibungswiderstand an der Spitze und den Luftwiderstand, welcher bei der Bewegung den Flügeln entgegenwirkt, zu überwinden. Bei hinreichender Verdünnung wird die Reactionskraft grösser als jene Widerstände und es beginnt die Bewegung. Wenn die Reactionskraft, analog wie die innere Reibung, mit dem Druck nur sehr langsam abnimmt, so erreicht die Geschwindigkeit der Bewegung bei steter Abnahme des Druckes, also auch des Luftwiderstandes, einmal das Maximum und nimmt bei fortgesetzter Verdünnung ab, weil nicht bloss der Luftwiderstand, sondern auch die geweckte Reactionskraft in Folge der geringeren Menge der zurückprallenden Molecüle kleiner wird. In einem absolut luftleeren Raume müsste die Bewegung ganz aufhören, wenn an den bestrahlten Flügelseiten keine Emission von Körpertheilchen erfolgen würde.

Gegen die Erklärung des Radiometers mittelst Luftströmungen, welche auch von Herrn Prof. O. E. Meyer in seine „kinetische Theorie der Gase", Breslau 1877, aufgenommen worden ist, habe ich in der Nachschrift zu einer früheren Mittheilung[1] über ein Radiometer mit fixem Kreuz und beweglicher würfelförmiger Mantelfläche eingewendet, dass, wenn die Luft von den berussten zu den unberussten Seiten der Flügel strömen würde, in Folge innerer Reibung des Gases der Würfel in der Richtung des Luftstromes, also entgegengesetzt der von mir beobachteten Bewegungsrichtung, sich drehen müsste.

---

[1] Sitzungsb. d. k. Akad. d. Wissensch. Bd. 76.

Herr O. E. Meyer machte zu diesem Einwand folgende Bemerkung: „Dass diese Erklärung (mittelst Luftströmungen) durch das Experiment des H. Puluj widerlegt sein sollte, vermag ich nicht einzusehen, denn Herrn Finkener's Theorie befasst sich nur mit denjenigen Luftströmungen, welche in der Nähe der bestrahlten Flügel eines Radiometers eintreten und man ist nicht ohne weiters berechtigt anzunehmen, dass die Luft an den Wänden des von H. Puluj hinzugefügten würfelförmigen Kastens in gleicher Richtung strömen muss; vielmehr scheint mir das Gegentheil sehr viel wahrscheinlicher zu sein.“ [1]

Herr Prof. O. E. Meyer ist somit nur von der Wahrscheinlichkeit jener Luftströmungen überzeugt; um aber eine Gewissheit von der Möglichkeit oder Unmöglichkeit derselben zu erlangen, musste ein geeigneter Versuch angestellt werden.

Hier will ich noch zu meinem früheren Experimente eine Bemerkung machen. Das Umkehren der Luftströmungen an den Wänden der würfelförmigen Mantelfläche hielt ich aus zweifachem Grunde für unmöglich.

1. In Folge der angenommenen Luftströmungen von der schwarzen zur blanken Seite der Flügel würde sich die Luft an der blanken Seite zusammenstauen und wenn etwa die Flügel *B* und *D* (Fig. 1) an die Mantelfläche luftdicht anschliessen würden und kein anderer Ausweg ober- oder unterhalb des Flügels *C* vorhanden wäre, müsste die Luft an den Wänden, entgegengesetzt dem Luftstrome an den Flügelrändern strömend, sich ausgleichen. Da aber alle vier Flügel von der Mantelfläche mehr weniger gleichweit entfernt sind, so würde jener Ausgleich durch gleichgerichtete Luftströmungen an allen vier Flügeln stattfinden. Es müsste ein einziger in sich selbst zurückkehrender Luftstrom um die fixen Flügel entstehen und nicht vier Luftströme an den äussersten Flügelrändern, wie man aus der Bemerkung des Herrn O. E. Meyer schliessen würde.

2. Bei senkrechter Stellung der Flügel gegen die Wände des Würfels war die Entfernung der äussersten Flügelränder von den letzteren 2--3 Mm., so dass die angenommenen Luftströmungen mittelst innerer Reibung sich bis zur Wandfläche fortpflanzen

---

[1] Carl's Repertorium Bd. 13, p. 622.

müssten und die Bewegung auf die letztere übertragen würden. In luftverdünnten Räumen können mässige Bewegungen von Scheiben mittelst Luftreibung auf andere Scheiben bis auf Distanzen von 8—10 Mm. übertragen werden, wie die Kundt'schen und Zöllnerschen Radiometer zeigen. Es war mir daher die Entstehung solcher in sich selbst zurückkehrender Kreisströme zwischen den Flügelrändern und den Seitenflächen des Würfels auch noch aus diesem Grunde unwahrscheinlich.

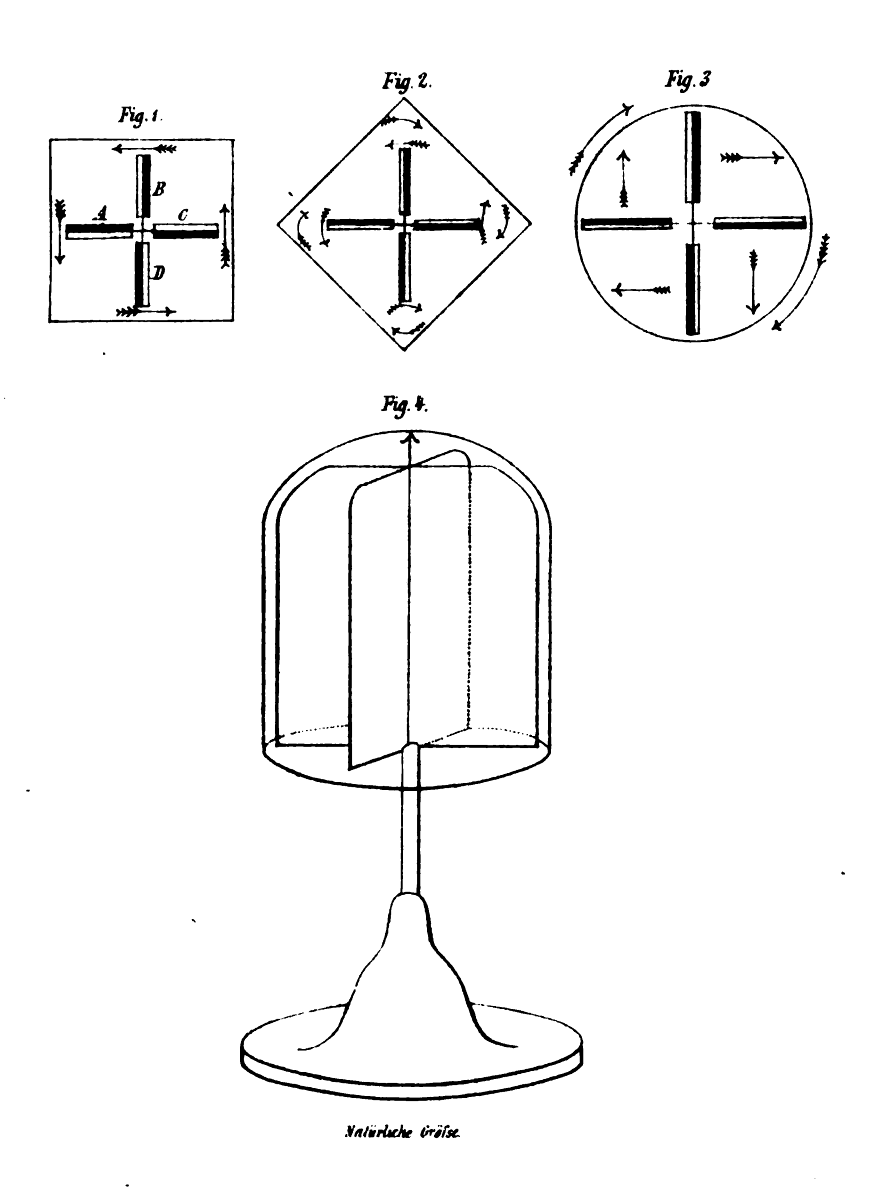
Steht das Kreuz in den Diagonalen des Würfels (Fig. 2), so ist die Entfernung zwischen den Flügelrändern und den Ecken des Würfels grösser und da wären solche entgegengesetzte Luftströmungen an den Wandungen allerdings noch möglich.

Um daher auch diese Möglichkeit von Luftströmen auszuschliessen, construirte ich ein Radiometer, bestehend aus einem fixen Kreuz von einerseits berussten Glimmerblättchen und einer sehr dünnen cylindrischen Mantelfläche aus Glas. Man erhält dieselbe leicht, indem man eine Glaskugel von genügender Grösse in einem Glascylinder bläst.

Die Zeichnung (Fig. 4) zeigt das Radiometer in natürlicher Grösse. Der Glascylinder war ungefähr 38 Mm. im Durchmesser und 40 Mm. Höhe. Die Flügelränder sind von der Mantelfläche im Mittel um 2 Mm. entfernt. Bei der Flamme eines Schmetterlingbrenners drehte sich der Glascylinder, wie zu erwarten war, in derselben Richtung wie der Würfel, d. h. entgegengesetzt jener Richtung, in welcher sich das Kreuz drehen müsste (Fig. 3).

Mit diesem Versuche glaube ich endgiltig nachgewiesen zu haben, dass Luftströmungen an den Flügelrändern nicht die Ursache der Bewegung der Flügel sein können.

Das hier beschriebene Radiometer liefert H. Rob. Goetze in Leipzig, Albertstrasse 22.



Lith. v. F. Schima

Druck v. J. Wagner Wien.

Über eine directe Messung der Inductionsarbeit und eine daraus abgeleitete Bestimmung des mechanischen Äquivalentes der Wärme.

Von dem c. M. Dr. **A. v. Waltenhofen.**

(Mit 2 Hozschnitten.)

Aus dem Gesetze der Erhaltung der Energie folgt unmittelbar, dass die Arbeit, welche ein elektrischer Strom in einem Leiter zu leisten vermag, der Arbeit gleich kommen müsse, welche man aufzuwenden hätte, um denselben Strom in demselben Leiter durch Induction hervorzurufen.

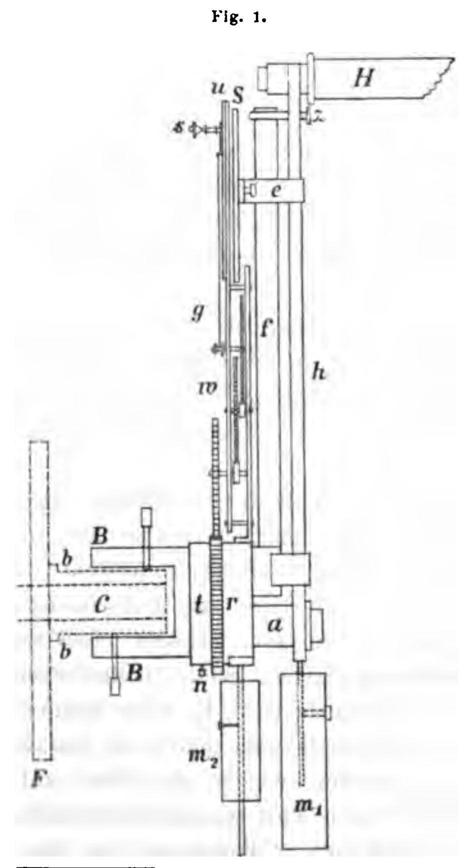
Einige auf die Theorie der elektromagnetischen Maschinen bezügliche Versuche, mit welchen ich in letzter Zeit beschäftigt war, haben mir den Gedanken nahe gelegt und zugleich die Mittel an die Hand gegeben, den oben ausgesprochenen Satz experimentell zu constatiren.

Mit Rücksicht auf die Umkehrbarkeit der Functionen eines elektromagnetischen Motors und eines magnetoelektrischen Inductors hat meine Aufgabe eine gewisse Ähnlichkeit mit dem von Favre gelösten Probleme: direct mit Hilfe des Calorimeters die Wärmemenge nachzuweisen, welche zum Betriebe einer im Schliessungskreise einer hydroelektrischen Säule befindlichen elektromagnetischen Maschine verbraucht wird. Es sollte nämlich ebenso unmittelbar mit Hilfe eines Feder-Dynamometers die Anzahl der Meterkilogramme bestimmt werden, welche als Arbeit aufgewendet werden müssen, um durch eine magnetoelektrische Inductionsmaschine in einem gegebenen Schliessungskreise einen elektrischen Strom von bestimmter Stärke zu erzeugen, beziehungsweise zu unterhalten.

Als Versuchs-Object diente mir die im 12. Bande von Carl's Repertorium von mir beschriebene „magnetoelektrische Maschine für constanten Strom“ von Siemens & Halske [1], bei welcher der zwischen den Polen von 50 Stahlmagneten rotirende v. Hefner-Alteneck'sche Inductor die Ströme liefert.

Als Feder-Dynamometer benutzte ich auf Anrathen meines Collegen Herrn H. Gollner (Professors des Maschinenbaues) eine dynamometrische Kurbel neuester Construction von E. Kraft & Sohn in Wien, zu deren Anbringung das in der citirten Abhandlung mit *F* bezeichnete Zahnrad (nach Entfernung der gewöhnlichen Kurbel) mit einer passenden Hohlwelle versehen worden ist. Es scheint mir nicht nöthig, die Einrichtung dieser Kurbel im Detail zu beschreiben. Im Principe ist dieselbe aus der beigefügten schematischen Zeichnung (Fig. 1) ersichtlich.

Fig. 1.



Auf die vorhin erwähnte Hohlwelle *b* (welche auf der feststehenden Axe *C* läuft) wird das Dynamometer mittelst der Büchse *B* (welche dem sogenannten Sechs - Schrauben - Futter einer Drehbank ähnlich ist) festgeschraubt. An dieser Büchse ist die Feder *f* befestigt, welche eigentlich als Kurbelarm dient und durch die dabei erlittene Biegung auf später zu besprechende Art den zur Bewegung des Apparates aufgewendeten Druck angibt. Die bewegende Kraft

[1] Im Titel der citirten Abhandlung ist der störende Druckfehler Siemnes statt Siemens übersehen worden.

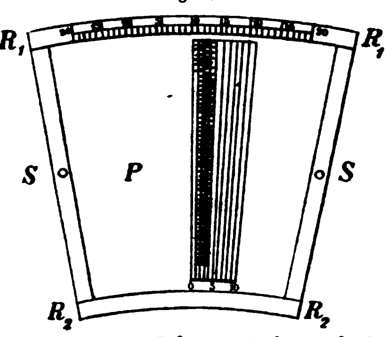
greift aber nicht unmittelbar an der Feder *f* an, sondern an der Handhabe *H* des auf die Axe *a* lose aufgesteckten einarmigen Hebels *h*. Dieser ist nämlich mit zwei Zapfen *z* versehen, welche die dazwischen befindliche Feder *f* sowohl beim Rechts- als auch beim Linksdrehen mitnehmen und dadurch die Büchse *B* und was mit derselben fest verbunden ist, in Drehung versetzen.

Die Kurbel ist zugleich so eingerichtet, dass sie den in jedem Augenblicke wirksamen Druck graphisch verzeichnet. Dazu dient ein Räderwerk *w*, welches mittelst eines Fadens *g* einen Schreibstift *s* bewegt, der auf einer Schreibfläche *S* seine Spur zurücklässt. Bei jeder Tour verschiebt sich der Stift längs der Kurbel gegen die Axe zu um 1·3 Mm., während die transversalen Verschiebungen des Stiftes die Drucke angeben. Auf diese Art entstehen Diagramme, wie an der Fig. 2 gezeichneten Schreibfläche ersichtlich ist. Damit das Räderwerk bei der Drehung der Kurbel in der beschriebenen Weise functionire, ist nothwendig, dass das unterste (auf die Büchse *B* aufgeschobene) Rad *r* festgehalten werde. Dies geschieht mittelst einer gespannten Schnur, die man in die an der Trommel *t* dieses Rades angebrachte Öhse *n* einhängt.

Zwei Laufgewichte m_1 und m_2 dienen zum Äquilibriren der Kurbel. Zur Aufnahme der Diagramme dienen Papierblätter, welche auf eine messingene Platte aufgespannt und mit derselben am Plattenhalter *e* befestigt werden.

Die besagte messingene Platte *S* (Fig. 2), welche der Form nach ein Stück eines vom Kurbelarm beschriebenen Kreisausschnittes vorstellt, ist am äusseren Rande R_1 R_1 (der einem vom Kurbel-Radius = 33 Ctm. beschriebenen Kreisbogen entspricht), mit einer Theilung versehen, welche in ähnlicher Weise wie die empirische Scala einer Federwage hergestellt ist. Die den Theilstrichen beigefügten Zahlen geben nämlich den Druck in Kilogrammen an, welcher bei festgehaltener Büchse *B* am Kurbelarm

Fig. 2.



(bei H) tangentiell ausgeübt werden muss, um eine Biegung der Feder (deren Ruhelage dem Nullpunkte der Theilung entspricht) bis zu dem betreffenden Theilstriche zu bewirken. Verlängert man durch Ausziehen mit Bleistift [1] diese (etwa 2·3 Mm. voneinander abstehenden) Theilstriche über die aufgespannte Papierfläche P hin, so erhält man ein System von radial convergenten Linien, deren Intervalle für jeden (der jeweiligen Stellung des Schreibstiftes s entsprechenden) Radius die den Druckdifferenzen von je 1 Kilo zukommenden Elongationen des federnden Kurbelarmes angeben. Die als Diagramme erhaltenen (zickzackförmigen) Curven erscheinen demnach auf Polarcoordinaten bezogen und zwar in der Art, dass eine Kurbelumdrehung einer radialen Bewegung des Schreibstiftes um 1·3 Mm., hingegen eine Druckdifferenz von 1 Kilo einem Linien-Intervall (als Bogen gedacht) entspricht. Die Ausdehnung der Schreibfläche (beziehungsweise der Scala) ist bis auf einen mittleren Druck von 20 Kilo (sowohl nach rechts als auch nach links anwendbar) und auf beiläufig 70 Touren bemessen.

Die Breite der Diagramme, d. h. die Amplituden der Transversalbewegungen des Schreibstiftes fallen (nach Massgabe der während einer Kurbelumdrehung vorkommenden Druckvariationen) nach Umständen sehr verschieden aus, doch findet man auch bei grossen Amplituden die (durch Punkte leicht übersichtlich zu machenden) Mittellagen bei geschickter Handhabung der Kurbel so wenig voneinander abweichend, dass man mit ziemlicher Sicherheit den bei der Auswerthung der aufgewendeten Arbeit in Rechnung zu bringenden mittleren Druck p daraus entnehmen kann. Für die in einer Secunde geleistete Arbeit l gilt dann die Formel

$$l = T \,.\, 2\pi R \,.\, p \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1.),$$

wenn T die Tourenzahl per Secunde und R den Kurbelradius bedeutet. Es ist also für die beschriebene Kurbel sehr nahe

$$l = 2{\cdot}07\; T \,.\, p \text{ Meterkilo} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 2.).$$

Bei unterbrochenem Schliessungskreise (also dem Widerstande $= \infty$ entsprechend) erhält man das sogenannte „Leer-

---

[1] Dazu dient ein eigenes kleines Lineal mit einer der Krümmung der Scala angepassten kreisbogenförmigen Anschlagleiste.

gangs - Diagramm", welches die Arbeit („Leergangsarbeit") angibt, welche bei ausgeschlossener Induction lediglich zur Überwindung der bei der betreffenden Drehungsgeschwindigkeit wirksamen Reibungswiderstände („Leergangsreibung") erforderlich ist. Bei nicht unterbrochenem Schliessungskreise erhält man das dem vorhandenen endlichen Leitungswiderstande entsprechende „Vollgangs-Diagramm", welches die bei stattfindender Induction nach Massgabe der Tourenzahl aufgewendete Gesammtarbeit angibt. Der Überschuss dieser sogenannten Vollgangsarbeit über die bei gleicher Tourenzahl (Drehungsgeschwindigkeit) ermittelte Leergangsarbeit habe ich als die derselben Tourenzahl entsprechende „Inductionsarbeit" (alle Arbeiten stets auf die Secunde bezogen) betrachtet. [1]

Zur Regulirung der bei der Bewegung des Apparates einzuhaltenden Tourenzahl diente ein Secundenpendel mit lautem Schlage.

Zur Messung der inducirten Ströme benutzte ich eine Gangain'sche Tangenten-Bussole von Siemens & Halske, welche zur möglichsten Vermeidung magnetischer Störungen von Seite der Stahlmagnete der Inductionsmaschine in beträchtlicher Entfernung von derselben in einem anderen Zimmer aufgestellt war.

Der Widerstand der im Ganzen 32 M. langen und 2 Mm. dicken Verbindungsdrähte betrug 0·22 *S. E.* und der Widerstand des Apparates, von welchem später noch die Rede sein wird, etwa 0·46 *S. E.* — Im Schliessungskreise befand sich endlich noch eine aus dicken Neusilberdrähten hergestellte (also auch bei starken Strömen anwendbare) Widerstandsscala von Siemens & Halske, mittelst welcher 0·5 *S. E.* eingeschaltet waren. Der Gesammtwiderstand des Schliessungskreises war also 1·18 oder, in runder Zahl, 1·2 *S. E.*

Um die Einführung des Widerstandes in die Rechnung (aus später erwähnten Gründen) zu vermeiden, wurde die theoretische

[1] Auf eine mögliche Verschiedenheit der Reibungswiderstände bei ausgeschlossener und bei stattfindender Induction habe ich also keine Rücksicht genommen. In der That hat sich in den Resultaten die Zulässigkeit der Annahme bestätigt, dass eine solche Verschiedenheit jedenfalls nicht von Belang ist.

Inductionsarbeit l'_i (zum Vergleiche mit der dynamometrisch bestimmten l_i) aus elektromotorischer Kraft und Stromstärke berechnet, und zwar mittelst der Formel

$$l'_i = K . T\gamma_1 . k tg\omega \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 3.)$$

Dabei bedeutet T, wie oben, die Tourenzahl per Secunde; γ_1 die bei $T = 1$ vom Inductionsapparate gelieferte elektromotorische Kraft (bezogen auf die Jacobi'sche Stromeinheit und die Siemens'sche Widerstandseinheit) und ω den an der Tangentenboussole abgelesenen Ablenkungswinkel; k ist der Reductionsfactor eben dieser Tangentenboussole für die Jacobi-sche Stromeinheit und K ein von der Wahl der Einheiten abhängige Coefficient zur Berechnung der Arbeit in Meterkilo.

Zur Feststellung dieser Grössen waren folgende Vorarbeiten nöthig:

a) Der Reductionsfactor k der Tangentenboussole wurde zum Zwecke dieser Untersuchung neuerdings sorgfältig bestimmt. Es geschah diesmal in der Art, dass das Instrument, nebst einer Widerstandsscala, in den Schliessungskreis einer oder mehrerer Daniell'schen Elemente eingeschaltet und die bei verschiedenen Widerständen abgelesenen Ablenkungen notirt wurden. Der Batteriewiderstand wurde jedesmal gemessen (was auch ohne Kenntniss von k geschehen konnte) und die übrigen Widerstände waren bekannt. Mit Rücksicht auf die gleichfalls bekannte elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes [1] ergab sich aus jedem Versuche sofort ein Werth für k. Die so erhaltenen Zahlen stimmten sehr gut miteinander und zeigten auch nur geringe Abweichungen vom Tangentengesetze. Auf Grundlage dieser Bestimmungen ist $log\, k = 1{\cdot}57952$ angenommen worden

[1] Auf Jacobi-Siemens'sche Einheiten bezogen $D = 12{\cdot}04$. Vergl. meine diesbezügliche Abhandlung in Pogg. Ann. Bd. 138. — Dabei ist jedoch zu bemerken, dass die in jener Abhandlung angeführte Umrechnung auf die Weber'schen Einheiten nach den seither geschehenen genaueren Massvergleichungen einer Correction bedarf. Meine Bestimmung von D entspricht vielmehr der Zahl $111 \times 10^9 \frac{\text{mm.}}{\text{sec.}}$, oder 1·11 Volt, nach der in England üblichen Benennung der Einheiten. Vergl. Latimer Clark and Robert Sabine, Electrical Tables and Formulae; Fleeming Jenkin, Electricity and Magnetism; F. Kohlrausch, Praktische Physik.

b) Der Gang des beim Tourenzählen benutzten Secundenpendels wurde mit einer Pendeluhr verglichen und hinreichend genau befunden.

c) Der Widerstand des Inductionsapparates wurde mittelst einer (aus drei Widerstandsscalen zusammengestellten) Messbrücke von Siemens & Halske mit empfindlichem Galvanometer wiederholt und genau gemessen, und zwar bei verschiedenen Stellungen des ruhenden Inductors. Als Mittelwerth ergab sich der Widerstand 0·457 *S. E.* — Wenig davon abweichende Zahlen wurden auch gefunden, wenn der Widerstand des in Thätigkeit gesetzten Apparates bei verschiedenen Geschwindigkeiten nach der Ohm'schen Methode aus Stromintensität und Schliessungswiderstand abgeleitet wurde. Immerhin unterliegt jedoch derselbe gewissen Variationen, wesshalb er auch bei der Berechnung der theoretischen Inductionsarbeit nicht in die Formel eingeführt worden ist.

d) Zur Ermittlung der elektromotorischen Kraft der Inductionsmaschine wurde eine mit besonderer Sorgfalt ausgeführte Versuchsreihe unternommen, deren Resultate in der nachstehenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt sind.

Bei jedem Vergleiche wurde der Apparat, in dessen Schliessungskreise sich die bereits erwähnte Tangentenboussole und zwei Widerstandsscalen [1] befanden, nach dem Tacte des Secundenpendels so lange in gleichförmiger Bewegung [2] erhalten, bis die dem nahezu stationären Inductionsstrome entsprechende Ablenkung ω an der Tangentenbussole mit Sicherheit abgelesen werden konnte, was bei allen Tourenzahlen von $T = {}^1/_4$ bis $T = 3$ mit sehr befriedigender Präcision gelungen ist. In den Überschriften der Tabelle haben T und ω die bereits angegebene Bedeutung; e bezeichnet die jedesmal ermittelte elektromotorische Kraft des Apparates und w den Gesammtwiderstand des Schliessungskreises, wobei der Widerstand des Inductionsapparates (siehe *c*) = 0·457 angenommen worden ist.

---

[1] Dieselben, welche in meiner Abhandlung „Über das magnetische Verhalten des pulverförmigen Eisens“ (fünfte Anmerkung) näher besprochen sind.

[2] Die nachstehend angeführten Tourenzahlen sind durchwegs auf Kurbeltouren zu beziehen.

	T	w	ω	e
I.	¼	1·684	18·6	21·5
II.	½	1·684	34·5	43·9
III.	1	1·684	53·5	86·4
IV.	2	7·284	32·4	175·6
V.	3	7·284	43·5	262·5

Ausserdem ist die elektromotorische Kraft des Apparates auch noch nach der Fechner'schen Methode durch directe Vergleichuug mit Daniell'schen und Bunsen'schen Elementen bei Einschaltung eines sehr grossen Widerstandes (bis 10.000 *S. E.*) untersucht worden, wobei die Stromstärken an einer Siemens-schen Sinus-Tangenten-Boussole gemessen wurden.

Aus diesen Versuchen ist zunächst eine so genaue Proportionalität der elektromotorischen Kraft mit der Tourenzahl hervorgegangen, dass ohne Weiteres

$$e = T\eta \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 4.)$$

gesetzt werden kann. Als elektromotorische Kraft für $T = 1$ ist aus den vorstehenden Versuchen der Mittelwerth $\eta = 87·78$ abgeleitet worden. [1]

e) Der Coëfficient K wurde auf folgende Art ermittelt: Bezieht man die Formel für die Stromarbeit $L = I^2\lambda$ auf die Weber'schen absoluten Einheiten, hingegen die Formel $l' = K \,.\, s^2 w$ auf die Jacobi-Siemens'schen Einheiten und auf Meterkilogramme, so gelten bekanntlich folgende Zahlenver-

[1] Nimmt man nach meinen Bestimmungen (Pogg. Ann. Bd. 133, S. 478) die elektromotorische Kraft eines Bunsen'schen Elementes = 21 an, so kann man demnach annähernd sagen: die elektromotorische Kraft der Siemens'schen 50 Magnet-Maschine beträgt bei:

1 Tour in 1 Secunde etwas über 4 Bunsen,
2 Touren in 1 Secunde etwas über 8 Bunsen,
3 „ „ 1 „ „ „ 12 „

wobei 1 Tour der Kurbel 7 Touren des Inductors entspricht.

Meine diesbezüglichen Angaben in der oben citirten Abhandlung in Carl's Repertorium waren also zu niedrig. Wahrscheinlich war bei jenen ersten Versuchen mit der beschriebenen Maschine (bei welchen es sich übrigens auch nicht um genaue Messungen handelte) der Rollenträger („Commutator") nicht in der vortheilhaftesten Stellung.

hältnisse $L = 1000.1000.9810.1000\ l'$; $I = 0{\cdot}9579\ s$ und $\lambda = 9717000000\ w$, folglich $K = \frac{(0{\cdot}9579)^2 \times 9717}{981 \times 10^4} = 0{\cdot}0009088$.

f) Die dynamometrische Kurbel habe ich in Bezug auf die Richtigkeit der Scala geprüft. Zu dem Ende wurde dieselbe, nachdem sie an der Welle der Inductionsmaschine festgeschraubt war, in eine horizontale Lage gebracht und in derselben dadurch erhalten, dass die den Schreibstift führende Schiene *u* mittelst eines passenden Statives unterstützt war. Hierauf wurde an der Befestigungsstelle der Handhabe *H* des Kurbelhebels ein Gehänge angebracht und auf dasselbe Gewichte in der Art aufgelegt, dass succesive die Gesammtbelastungen von 1, 2, 3 u. s. w. Kilo erzielt wurden. Die jeder dieser Belastungen entsprechende Stellung des Schreibstiftes gegenüber der Schreibfläche wurde dadurch ersichtlich gemacht, dass man durch Verschiebung des Stiftes die ganze Schreibfläche entlang eine Linie auszog. Nach Abnahme der Schreibfläche erschienen diese Linien, wenn die Anfangsstellung der Schreibstiftspitze dem Nullpunkte der Theilung entsprach, in der That als die Verlängerungen der die gleichen Druckkräfte anzeigenden Theilstriche der Scala, die demnach richtig befunden worden ist. Ausserdem hatte Herr Prof. H. Gollner die Güte, mich auf alle Einzelnheiten aufmerksam zu machen, welche beim Gebrauche der Kurbel zu beachten sind, um sichere Resultate zu erzielen.

Nach diesen Vorarbeiten wurden 5 Versuche unternommen, deren Ergebnisse in der folgenden Tabelle übersichtlich gemacht sind. Die Bewegung der Inductionsmaschine wurde jedesmal während 65 Touren möglichst gleichförmig [1] und zwar in der Art

---

[1] Der damit betraute Gehilfe bewerkstelligte dies nach einiger Übung in der Art, dass die Ablesungen an der Tangentenboussole nur mit sehr geringen Fehlern behaftet sein können, indem die Nadel meist nur innerhalb weniger Grade schwankte und häufig sogar secundenlang fast unbeweglich blieb. Dabei wurden während eines jeden Versuches etwa 20 Ablesungen notirt und aus denselben das Mittel genommen. Um nicht abwarten zu müssen, bis die ersten Schwingungen der Nadel soweit abgenommen haben, dass man mit den Ablesungen beginnen kann, ist es vortheilhaft, dieselben in der Art zu dämpfen, dass man die Nadel in der Nähe ihrer voraussichtlichen Gleichgewichtslage mit der Arretirung fängt und wieder frei lässt.

unterhalten, dass bei den drei ersten Versuchen 1 Tour in 1 Secunde, beim vierten Versuche 1 Tour in 2 Secunden und beim fünften Versuche 1 Tour in 4 Secunden stattfand. Die den angegebenen Zeitmassen entsprechenden je 65 Touren wurden bei jedem dieser Versuche zweimal gemacht, das eine Mal bei offenem Schliessungskreise, um das Leergangs-Diagramm zu bekommen, und das zweite Mal bei geschliffenem Stromkreise, wobei der Strom gemessen und das Vollgangs-Diagramm erhalten wurde.[1] Die Differenz $p - p_0$ der aus beiden Diagrammen entnommenen mittleren Drucke lieferte den der Inductionsarbeit

$$l_i = T \,.\, 2\pi R\,(p - p_0) = 2{\cdot}07\, T\,(p - p_0) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 5.)$$

(siehe Formeln 1 und 2) entsprechenden mittleren Druck.

Die mit l'_i und ω überschriebenenen Rubriken enthalten endlich noch die nach Formel 3 berechneten Inductionsarbeiten und die Ablesungen an der Tangentenboussole.

	T	p_0	p	$p-p_0$	ω	l'_i (berechnet)	l_i (beobachtet)
1	1	1·4	4·2	2·8	62·5	5·82	5·80
2	1	1·2	3·9	2·7	62·8	5·89	5·59
3	1	2·15	4·85	2·7	62·0	5·70	5·59
4	1/2	1·0	2·4	1·4	43·8	1·45	1·44
5	1/4	0.6	1·3	0·7	24·2	0·34	0·36

Hinsichtlich der Werthe von p und p_0 ist zu bemerken, dass in denselben die Abhängigkeit von der Tourenzahl nicht regelmässig hervortritt, wohl aber in den Differenzen $p - p_0$, welche der Tourenzahl mit grosser Genauigkeit proportional sind. Dieser Umstand kann nicht befremden, wenn man erwägt, dass schon die Reibungswiderstände selbst[2] bei den einzelnen Versuchen

[1] Beim dritten Versuche sind beide Diagramme auf derselben Blattseite, bei den übrigen aber auf beiden Seiten eines Blattes getrennt aufgenommen worden.

[2] Die mit der gewöhnlichen Kurbel versehene Inductionsmaschine hat natürlich geringere Reibungswiderstände als die bei diesen Versuchen beobachteten. Durch die zur Anbringung des Dynamometers erforderlich gewesenen Adaptirungen und durch den Druck des 12 Kilo schweren Dynamometers selbst ist die Reibung an der Axe des Zahnrades unvermeidlich vermehrt worden.

etwas verschieden ausfallen können, je nachdem die Lager mehr oder weniger geölt sind u. dgl. Ganz besonders aber kommt die mehr oder weniger centrirte Stellung der Spitze des Schreibstiftes und die mehr oder weniger richtige Lage der auf der Schreibfläche vorgezeichneten Nullpunktslinie in Betracht, durch welche von einem Versuche zum anderen constante Differenzen bedingt werden können, die bei der Subtraction $p - p_0$ fortfallen. [1]

Entsprechend der beobachteten Proportionalität der Drucke $p - p_0$ mit der Tourenzahl prägt sich in den Werthen l_i für die Inductionsarbeit die Proportionalität mit dem Quadrate der Tourenzahl aus; beides ganz in Uebereinstimmung mit der Theorie, nach welcher der Druck $p - p_0$ proportional mit der Stromstärke $s = \frac{T\eta}{w}$ und die Stromarbeit $l'_i = K \, . \, s^2 w = K = \frac{T^2 \eta^2}{w}$ sein muss, wobei w den Widerstand des Schliessungskreises bedeutet.

Auch hinsichtlich der absoluten Zahlenwerthe für die Inductionsarbeit lässt die Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung kaum etwas zu wünschen übrig. [2] Ich habe dies um so weniger erwartet, nachdem mir frühere (freilich noch sehr unvollkommene) vorläufige Versuche wenig Hoffnung gemacht hatten, eine leidliche Übereinstimmung nicht nur in einzelnen Fällen, sondern regelmässig anzutreffen. Ich war daher überrascht, als ich aus den nach Abschluss der Versuche durchgeführten Rechnungen fast dieselben Zahlen hervorgehen sah, welche die Diagramme ergeben hatten.

---

[1] Um solche (einer Verschiebung des Coordinatensystemes entsprechende) Differenzen zu vermeiden, hätte man die auf der Schreibfläche vorzuzeichnenden Radiallinien, anstatt dieselben mittelst des oben erwähnten Anschlaglineales auszuziehen, jedesmal durch Wiederholung des unter *f)* beschriebenen Verfahrens herstellen können; da es aber zum Zwecke der Ermittlung der Inductionsarbeit nur auf die richtige Ermittelung der Differenz $p - p_0$, nicht aber der Einzelnwerthe p_0 und p angekommen ist, wurde von diesem umständlichen Verfahren abgesehen.

[2] Diese Übereinstimmung lässt zugleich erkennen, dass bei der untersuchten Maschine die Foucault'schen Ströme in dem mitrotirenden Eisenkern des Inductors keinen erheblichen Kraftverlust verursachen.

Eine Ausdehnung auf eine grössere Tourenzahl ist bis jetzt nicht versucht worden; auch dürfte es wegen der Länge der Kurbel kaum gelingen, die Tourenzahl bis auf 2 in 1 Secunde zu steigern. Übrigens ist die Rotationsgeschwindigkeit des Inductors auch schon bei $T = 1$ eine ziemlich bedeutende, indem, wie bereits bemerkt worden ist, 7 Touren des Inductors auf eine Kurbelumdrehung kommen.

Dividirt man die Werthe von l_i durch das Product $T \gamma_i \, . \, k \, tg \, \omega$, so erhält man die auf die elektromotorische Kraft $e = 1$ und die Stromstärke $s = 1$ entfallende Inductionsarbeit, im Mittel aus obigen Versuchen = 0·0009043. Diese Zahl (welche dieselbe Bedeutung hat, wie der im Absatze *e)* auf einem anderen Wege abgeleitete Coëfficient der Formel 3.) vermittelt in einfachster Weise die Berechnung der Inductionsarbeit, welche nach meinen Versuchen für beliebige gegebene Werthe von e, s und w erforderlich erscheint. Zu diesem Zwecke hat man, nach den bekannten Formeln für die Stromarbeit, jene Zahl nur mit $s^2 w$ oder $s\,e$ oder endlich $\frac{e^2}{w}$ zu multipliciren. Setzt man im letzteren Ausdrucke $e = 12{\cdot}04$ (= der elektromotorischen Kraft eines Daniell'schen Elementes) und $w = 1$, so erhält man in runder Zahl

$$0{\cdot}0009043 \times (12{\cdot}04)^2 = 0{\cdot}13 \text{ Meterkilo}$$

als Betrag der Inductionsarbeit, welche nach meinen Versuchen per Secunde erforderlich wäre, um in einem Schliessungskreise vom Widerstande = 1 *S. E.* die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes zu unterhalten. Der elektromotorischen Kraft eines Bunsen'schen Elementes würde ungefähr der $\left(\frac{21}{12}\right)^2$ fache Betrag, also in runder Zahl die Arbeit von 0·4 Meterkilo entsprechen. In Pferdekräften (à 75 Meterkilo) ausgedrückt würde z. B.

$$0{\cdot}0053 \, \frac{n^2}{w}$$

die zum Betriebe einer Lichtmaschine von der elektromotorischen Kraft n Bunsen und beim Widerstande w *S. E.* erforderliche Inductionsarbeit sein, nebst welcher dann noch die Leergangsarbeit zu bestreiten wäre.

Man kann aus den für die Inductionsarbeit gefundenen Zahlen auch das mechanische Äquivalent der Wärme berechnen, indem man dieselben mit den Wärmemengen vergleicht, welche den chemischen Processen in einer dieselbe Stromarbeit leistenden hydroelektrischen (z. B. Daniell'schen) Kette entsprechen. Freilich ist diese Rechnung insofern etwas unsicher, als die von verschiedenen Autoren für die dabei in Betracht kommenden Äquivalentwärmen gefundenen Zahlen nicht unerheblich von einander abweichen.

Nimmt man nach W. Thomson und Jenkin[1] 788·4 Calorien als die Wärmemenge an, welche für die Daniell'sche Kette der Consumtion der Gewichtseinheit Zink entspricht, also auf ein Äquivalent (32·5) Zink reducirt 25623, so entfällt auf den Strom (12·04) einer Daniell'schen Kette in einem Schliessungskreise vom Widerstande 1 für jede Secunde die Wärmemenge

$$\frac{25623 \times 12{\cdot}04}{60\,.\,1865\,.\,1000\,.\,9} = 0{\cdot}00030633.$$ [2]

Vergleicht man dieselbe mit der nach meinen Versuchen zur Erzeugung derselben Stromarbeit erforderlichen Inductionsarbeit per Secunde, nämlich 0·13 oder genauer 0·13109 Meterkilo, so erhält man für das mechanische Äquivalent der Wärme die dem Jóule'schen Äquivalente (423·55) nahekommende Zahl

$$0{\cdot}13109 : 0{\cdot}00030633 = 427{\cdot}94.$$

Schliesst man den fünften Versuch aus, bei welchem die gemessene Inductionsarbeit (von nur 0·36 Meterkilo) wohl schon zu klein erscheint, um einer solchen Rechnung mit Sicherheit als Grundlage dienen zu können, so erhält man den der gewöhnlich angenommenen Zahl noch näher kommenden Betrag

$$0{\cdot}12903 : 0{\cdot}00030633 = 421{\cdot}21.$$

---

[1] Jenkin, Electricity and Magnetism, 4 Aufl. (1878), S. 172.

[2] Dabei ist das Volumen der Gewichtseinheit Knallgas = 1865 angenommen worden. (Vergl. F. Kohlrausch, praktische Physik, und O. Frölich, die Lehre von der Elektricität und dem Magnetismus, 1878, S. 451.)

Fast genau dieselbe Zahl (420·6) erhält man auch aus den drei ersten Versuchen, bei welchen die mit dem Dynamometer gemessenen Arbeiten am grössten (beinahe 6 Meterkilo) waren.

Schliesslich erfülle ich noch die angenehme Pflicht, meinem hochgeehrten Collegen Herrn Prof. H. Gollner für die mit eingehendem Interesse an meiner Arbeit erzielte Förderung derselben durch seinen bewährten Rath herzlich zu danken.

Über die durch elektrische Strahlen erregte Phosphorescenz.

Von **Eugen Goldstein.**

Im November 1876 hatte ich die Ehre, der k. Akademie über das an der Glaswand evakuirter Entladungsgefässe auftretende Phosphorescenzlicht einige Notizen vorzulegen, denen ich jetzt weitere Mittheilungen über denselben Gegenstand anschliessen möchte.

Neben dem Leuchten des Glases habe ich inzwischen die durch Kathodenstrahlen hervorzurufende Phosphorescenz vieler anderer Substanzen untersucht; ich führe einzelne Gruppen an, welche besonders reaktive Glieder enthalten: Platindoppelcyanüre, kohlensaure Erden, Uransalze, Alkalihydrate. Die Salze wurden theils auf Papierstreifen, aus Lösungen darauf abgedunstet, theils in freien Stücken in die Entladungsgefässe gebracht. Durch Erwärmung der Röhrenwand von aussen konnte der Einfluss zunehmender Entwässerung oder verschiedener Temperatur des Salzes geprüft werden.

Bei den Platindoppelcyanüren gelang es mir, erstens diejenigen Leuchtfarben zu gewinnen, welche Herr Hagenbach (Pogg. Ann. Jubelband) als die Fluorescenzfarben der betreffenden Salze beschreibt, ausserdem aber eine Reihe von Leuchtfarben zu beobachten, die Herr Hagenbach noch unerwähnt lässt.

So gibt Herr Hagenbach für Magnesiumplatincyanür die Leuchtfarben: Roth, Ziegelroth und Gelbgrün.

Ich fand als Leuchtfarben des Salzes unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen bei starker Gasverdünnung: Ziegelroth, intensives Apfelgrün, weissliches Grün, weissliches Blau, starkes Dunkellasur-Blau, blendend helles Gelb.

Für das Calciumsalz gibt Hagenbach: Gelbgrün, Gelb, Orange.

Ich fand ausserdem: Dunkelgrün, Violett, Blau und Grünblau.

Nach Möglichkeit entwässerte Proben dieser Salze ändern ihre Leuchtfarbe noch bei variirender Temperatur.

So z. B. leuchtet das durch andauerndes starkes Erhitzen im Vacuum entwässerte Ca-Salz kalt mit gelblichem Grün, mässig erwärmt Grünblau, bei weiterer Erhitzung Blau, bei noch höherer Temperatur hört es auf zu leuchten. Beim entwässerten Magnesiumsalz folgen sich mit aufsteigender Erhitzung die Leuchtfarben: Gelb, Gelbgrün, Grün. Bei der Abkühlung des Salzes treten die Farben in der umgekehrten Reihenfolge auf, um bei neuer Erhitzung wieder in der erstgenannten Folge zu wechseln.

Auch da, wo eine Differenz im Wassergehalte von vornherein nicht als Erklärungsgrund herangezogen werden kann, und unter gleichen Temperaturverhältnissen, zeigen Modificationen einer und derselben chemischen Substanz den erregenden Strahlen gegenüber oft ein sehr verschiedenes Verhalten. So leuchtet Kreide (kohlensaurer Kalk) mit prachtvoll hellem Orangeroth; die gleiche Farbe, aber minder lichtstark, zeigt Doppelspath; viel matter als dieser wieder leuchtet Marmor; Perlmutter konnte nicht mehr mit Sicherheit für leuchtend erklärt werden, und bestimmt lichtlos bleibt Arragonit.

Bereits in meiner früheren Abhandlung hatte ich darauf hingewiesen, dass die Phosphorescenzfähigkeit der Glaswand abnimmt mit der Dauer der Phosphorescenzerregung. Eine Folge davon war, dass Schatten, die auf eine phosphorescirende Glasfläche projicirt waren, nach Entfernung des Schattenobjectes in helle Zeichnungen auf matter leuchtendem Grunde sich verwandelten. Diese Eigenschaft habe ich inzwischen noch bei verschiedenen anderen Stoffen gefunden; z. B. bei Magnesiumplatincyanür, Bariumplatincyanür, Urannitrat und Glimmer.

Gesucht und nicht gefunden wurde die Erscheinung z. B. bei Kreide.

Die letztgenannte Substanz lässt sich sehr bequem benützen, um Flächen eines gar nicht oder nicht genügend phosphorescirendes-

den Materials, das aber leichter als Glas zu bearbeiten ist, hell phosphorescirend zu machen. So dienten mir Papierstreifen, oder dünne Metallbleche, mit Kreide bestrichen, in den mannigfaltigsten Formen als auffangende Schirme für die Untersuchung der phosphorescenzerregenden Strahlen. Obwohl es bei einigermassen besonnener Ausführung der Apparate stets möglich ist, auch Papierschirme in schliesslich ganz zuzuschmelzenden Gefässen anzubringen, so wird die Anwendung derartiger und noch viel verbrennlicherer Materialien doch erleichtert bei Anwendung von Entladungsgefässen, wie ich sie seit Jahren mit Vorliebe benütze. Die Gefässe, z. B. cylindrische Röhren, werden nicht an beiden Enden zugeschmolzen, sondern vom Glasbläser an einem Ende offen gelassen. In dieses Ende wird dann ein dichtschliessender Kautschukstopfen eingeführt, der an seiner Innenfläche zweckmässig noch mit einer dünnen Schicht Schwefel überzogen ist. Der Stopfen ist von aussen nach innen mit Stricknadeln an geeigneten Stellen durchbohrt; an den in's Innere des Cylinders ragenden, eventuell zweckmässig verbogenen Enden der Nadeln können, wenn nicht diese selbst schon als Elektroden dienen sollen, dann Elektroden, Schirmflächen, Schattenobjecte etc. beliebig befestigt werden. Der an den Stopfen stossende Rand des Gefässes und die äussere ebene Fläche des Stopfens werden mit Siegellack überzogen. Solche Röhren halten auch bei der stärksten durch eine Quecksilberluftpumpe herzustellenden Evakuation tagelang absolut luftdicht. Die Erleichterungen, welche solche Apparate ausserdem in Bezug auf schnelle Herstellung der Versuchsarrangements, Correctionen an letzteren, Benützung ein und desselben Gefässes für zahlreiche Versuche, etc. darbieten, dürften unmittelbar einleuchtend sein.

Die helle Phosphorescenz der Glaswand, des Kalkspath u. s. w. unter dem Einflusse des Kathodenlichts, wie des secundären negativen Lichts[1] wird nicht verursacht durch die optischen Strahlen, welche von der gesammten Masse des Kathodenlichts und des secundär-negativen Lichts ausgehen, sondern nur die

---

[1] Berl. Ber. 1876. Mai, S. 280 ff.

äussersten unmittelbar an die feste Wand stossenden Enden der Strahlen sind es, welche das Leuchten der Wandung durch eine Emission ultravioletter Lichtwellen erregen.

Es folgt dies z. B. aus der Thatsache, dass im Phosphorescenzlichte scharfe Schatten schmaler Körper auftreten (Hittorf), oder dass das Relief einer Kathodenfläche, z. B. einer Münze, im Phosphorescenzlichte sich scharf abbildet[1]. Auf ihrer ganzen Länge ultraviolett gleichmässig leuchtende elektrische Strahlen könnten auch nur gleichmässige Erleuchtung der phosphorescirenden Flächen verursachen. Man hat sich einen jeden Complex von Kathodenlicht, der eine feste Wand schneidet und an ihr Phosphorescenz erregt, mit einer dicht an die Wandung sich schmiegenden, ausserordentlich dünnen Schicht ultraviolett leuchtender Moleküle umkleidet zu denken, deren Leuchtintensität da Maxima und Minima hat, wo das Phosphorescenzbild solche zeigt.

Von der Existenz dieser ultravioletten Schicht und zugleich ihrer grossen Dünnheit lässt sich eine interessante Anwendung machen.

In ein Gefäss, an dessen Wandung die Kathode irgend ein phosphorescirendes Lichtmuster erzeugt — z. B. ein Porträt als Abbildung des Reliefkopfes einer Münze — bringt man ein lichtempfindliches Papier, das sich der Wandung an der Bildstelle anschmiegt und seine präparirte Fläche den Kathodenstrahlen zukehrt. Lässt man, nachdem bis zur Phosphorescenz-Dichte evacuirt worden, nun die Entladung durch das Gefäss gehen, so erhält man ohne Anwendung weiterer Apparate nach wenigen Minuten eine direkte photographische Abbildung des vorher an der Glaswand erzeugten Bildes in identischen Dimensionen. — Lässt man die Gasdichte ein wenig steigen, so dass auf der blossen Glasfläche kein Phosphorescenzbild mehr erzeugt wird, sondern das Gefäss um die Kathode nur von direct sichtbaren Strahlen erfüllt ist, so tritt auch auf der lichtempfindlichen Platte kein Bild mehr auf, sondern die Zersetzung der sensibeln Substanz erfolgt ganz gleichförmig auf der ganzen Platte. —

[1] l. c. S. 286.

Wenn eine Substanz, deren Phosphorescenz durch die ultraviolette Schicht des Kathodenlichts erregt wird, den Ueberzug einer isolirten Metallfläche bildet, so leuchtet die Substanz, in stark verdünntem Gase von den Kathodenstrahlen getroffen, ganz so wie ohne Zusammenhang mit dem Metalle. Verbindet man aber die überzogene Metallfläche (durch einen aussen angelegten Draht) metallisch mit der Kathode, macht die phosphorescirende Fläche also gleichfalls zur Kathode, so erlischt die Phosphorescenz der bestrichenen Fläche sofort; das Leuchten kehrt wieder, sobald die Verbindung mit der Kathode aufgehoben wird. Stellt man z. B. zwei ebene Bleche *A* und *B*, beide mit Kreide bestrichen, in einer Distanz von einigen Centimetern einander parallel gegenüber, so leuchtet *A* mit hellem orangerothem Lichte an seiner *B* zugekehrten Seite, wenn *B* zur Kathode gemacht wird, während *A* isolirt bleibt; ebenso leuchtet die nach *A* gewandte Kreidefläche von *B*, wenn *A* Kathode, *B* neutral ist; beide Flächen sind lichtlos, wenn *A* und *B* zugleich als Kathoden fungiren.

Man kann leicht (vermittelst eines zweckmässig placirten dritten Bleches) nachweisen, dass die Extinktion der Phosphorescenz nicht etwa einfach auf der Schwächung der Entladungsdichte — durch Vertheilung des Stromes auf die doppelte Fläche — beruht. — Man findet ferner folgende Regelmässigkeiten:

Wenn *A* und *B* metallisch miteinander verbunden sind, und die Phosphorescenz ihrer Oberfläche hierdurch ausgelöscht ist, so bleibt dieselbe ausgelöscht, in welchem Verhältnisse man auch die Gesammtintensität der Entladung vermehren oder verringern mag (durch Verstärkung, beziehungsweise Schwächung des primären Stromes, oder durch Ausschaltung und Einschaltung von Widerständen im inducirten Schliessungsbogen).

Sind dagegen *A* und *B* nicht metallisch, sondern durch eine Substanz von grossem Widerstande, z. B. einen langen feuchten Faden, miteinander verbunden, während *A* mit dem Inductorium als eigentliche Kathode in directer Verbindung steht, so tritt an *B*, statt der völligen Auslöschung der Phosphorescenz nur eine Schwächung der letzteren ein. Trägt man Sorge, während die Entladungsintensität an *B* variirt, dieselbe an *A* constant zu erhalten, so findet man, dass die Schwächung der Phosphorescenz an *B*

um so geringer ist, je kleiner der nach *B* abgezweigte Stromantheil ist.

Ebenso findet man, dass bei constanter Entladungsintensität an *B* das Mass der Schwächung auch abhängt von der Intensität an *A*, und zwar ist die Schwächung des Leuchtens von *B* ebenfalls um so geringer, je mehr die Intensität an *A* sich verkleinert.

Die Schwächung des Leuchtens hängt also ab vom Verhältniss der Entladungsintensitäten an beiden Kathoden.

In der Phosphorescenz einer isolirten Fläche tritt keine bemerkbare Änderung, weder Schwächung noch Verstärkung, ein, wenn dieselbe zur Anode gemacht wird.

Ein specieller Fall des hier erwähnten Erscheinungsgebietes war die in meiner vorigen Abhandlung angeführte Thatsache, dass die Phosphorescenz einer Glasfläche geschwächt oder ausgelöscht werden kann, wenn man durch äussere ableitende Berührung der phosphorescirenden Wandstelle die letztere selbst zur Kathode macht.

Über die krystallisirbaren Bestandtheile des Corallins.

(Fortsetzung.)

Von **Carl Zulkowsky,**
o. ö. Prof. der chem. Technologie.

Seit der Veröffentlichung meiner Arbeiten über das Corallin[1] sind mehrere Abhandlungen erschienen, welche zu denselben in nahen Beziehungen stehen; es sind dies:

„Über Triphenylmethan und Rosanilin" von E. Fischer und Otto Fischer.[2]

„Über das Aurin" von R. S. Dale und C. Schorlemmer.[3]

„Über das Diphenylphtalid und das Phenolphtaleïn" von Adolf Bayer.[4]

Von grösstem Interesse ist Bayer's neueste Entdeckung, wonach das Phenolphtaleïn als Abkömmling des Triphenylmethans angesehen werden muss.

Die Schranke, welche Aurin und Phenolphtaleïn auseinander hielt, ist beseitigt, und da diese Beiden ein und derselben Gruppe angehören, so darf es uns jetzt nicht mehr befremden, dass bei der Darstellung des Corallins neben Aurin eine Substanz gebildet werde, die ich als ein Isomeres des Phenolphtaleïns erkannte und demgemäss Corallin-Phtaleïn benannte.

Die Bayer'sche Structurformel für die Phtaleïne bestätigt indirect die Richtigkeit meiner analytischen Ergebnisse und meiner Ansichten bezüglich der Einreihung dieser neuen Substanz. Worin deren Isomerie begründet ist, ist vorderhand nicht aufgeklärt, da ich noch keine Zeit fand, dieser Frage meine Aufmerksamkeit zu schenken.

---

1 Sitzb. d. k. Akad. LXXVII. Bd., II. Abth., Jahrg. 1878. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. 1878, p. 1426.

2 Liebig's Annalen, Bd. 194, p. 242.

3 Ebendaselbst, Bd. 196, p. 75.

4 Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 1879, p. 642.

Die oben citirte und auch schon einige der früheren Abhandlungen von Dale und Schorlemmer enthalten indess einige Unrichtigkeiten, welche ich zu corrigiren genöthigt bin, da sie meinen, wenn auch bescheidenen Antheil an der Lösung der Corallinfrage empfindlich schädigen.

Nachdem diese Chemiker durch Jahre hindurch an der Aurinformel $C_{20}H_{14}O_3$ festhielten und deren Richtigkeit ausser allen Zweifel stellten, [1] stellen sie nunmehr die Sache so dar, als ob die Arbeiten der Herren Fischer gewissermassen nur eine Bestätigung ihrer mittlerweile corrigirten Ansichten wären.

Wer die Literatur gewissenhaft verfolgen will, wird finden, dass zu derselben Zeit als die Herren Fischer sich mit der Lösung der Rosanilinfrage beschäftigten, ich mich mit der ins Stocken gerathenen Untersuchung des Corallins befasste. Ich erhielt unter Anderem zwei Verbindungen, deren chemische Zusammensetzung den Formeln $C_{20}H_{16}O_3$ und $C_{19}H_{14}O_3$ entsprach. Meiner früheren Ansicht zufolge erwartete ich noch ein drittes Aurin $C_{18}H_{12}O_3$, und wurde in derselben durch das Vorkommen einer Substanz von geringerem Kohlenstoffgehalte bestärkt; [2] als die Fischer'sche Abhandlung über die wahre Constitution des Rosanilins erschien, welche mir das Suchen nach einem Aurin von letzterer Zusammensetzung aus theoretischen Gründen ersparte.

Da ich hiedurch ersah, dass meine Arbeit eigentlich abgeschlossen sei; so habe ich deren Ergebnisse in einer Notiz sofort zur Kenntniss der deutschen chemischen Gesellschaft gebracht [3] und die erhaltenen reinen Präparate als Belege eingesendet. Nachträglich fanden auch die Herren Fischer, dass der aus dem Aurin auf indirectem Wege abgeschiedene Kohlenwasserstoff in der That der Formel $C_{19}H_{14}$ entspricht. [4] Erst daraufhin haben Dale und Schorlemmer in einer Notiz [5] zugegeben, dass sie durch neuere Untersuchungen auch zu der

---

[1] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 1877, p. 1016.

[2] Dieser räthselhaften Substanz von blauer Flächenfarbe bin ich erst jetzt soweit habhaft geworden, dass ich ausgedehntere Untersuchungen damit anstellen kann.

[3] Jahrg. 1878, p. 391.

[4] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. 1878, p. 473.

[5] Ebendaselbst, 1878, p. 708.

wahren Formel des Aurins geführt wurden, und geben in der oben citirten Abhandlung schliesslich die Beleganalysen für ihre Präparate an, ohne auch nur mit einem Worte meiner hierüber gemachten Arbeiten älteren Datums zu gedenken.

Ich habe die Dale-Schorlemmer'sche Bereitungsweise des Corallins [1] geprüft, mit der von mir angegebenen verglichen und fand, dass sie einen weit grösseren Zeitaufwand beansprucht, viel geringere Ausbeuten und ebenfalls kein reines Aurin liefert; sondern ein Product, welches ein Gemisch mehrerer krystallisirbarer und amorpher Körper darstellt.

Insofern war ich wohl berechtigt, in meiner Abhandlung zu sagen, dass ich nach der Dale-Schorlemmer'schen Methode nur klägliche Resultate in jeder Hinsicht erhalten konnte.

Dale und Schorlemmer beziehen diesen Ausspruch nur auf die Ausbeute, was ich jedoch durchaus nicht gemeint habe. [2] Ich war zu diesem Ausspruche umsomehr berechtigt, als sie es selbst sind, welche zu der von ihnen empfohlenen Methode keine besondere Zuneigung verrathen, denn sie sagen wörtlich folgendes: [3]

„Man erhält dasselbe (d. i. reines Aurin) zwar sehr leicht aus reinem Phenol, wenn man unter besonderen Bedingungen arbeitet; aber die Reaction geht nur langsam voran und die Ausbeute ist nicht besonders gut. Wir haben daher versucht, es aus einem guten Handelsproducte abzuscheiden.“

Nachdem diese Chemiker früher behaupteten, dass nach der von ihnen angegebenen Vorschrift reines Aurin resultirt, sagen sie urplötzlich in ihrer letzten Publication: [4]

„Nebenproducte bilden sich ebenfalls sehr leicht, wenn man nicht unter besonderen Bedingungen arbeitet; dieselben mitzutheilen ist uns jedoch nicht gestattet, da unsere Erfahrungen in einer Fabrik gemacht wurden, welche den Farbstoff in vorzüglicher Güte darstellt.

---

[1] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 1877, p. 1017.
[2] Liebig's Annalen, 196 Bd., p. 76.
[3] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. 1878, p. 709.
[4] Liebig's Annalen. Bd. 196, p. 77.

Dale und Schorlemmer haben sich unter Anderem auch die Frage vorgelegt, durch welche Gleichung die Bildung des Aurins zu erklären wäre; sie führen an, dass sie bei der Darstellung das Auftreten von Ameisensäure beobachteten, und dass die entweichenden Gase aus gleichen Raumtheilen von Kohlenoxyd und Kohlensäure bestehen.

Die Bildung des Aurins ginge demnach ihrer Angabe zufolge nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_2H_2O_4 + 3C_6H_6O = C_{19}H_{14}O_3 + CH_2O_2 + 2H_2O.$$

Mit anderen Worten: die Oxalsäure spaltet sich in Kohlensäure und Ameisensäure, welch erstere in 3 Moleküle Phenol eingreift und so Aurin erzeugt.[1]

Die Ansicht, dass nascirende Kohlensäure die Bildung des Aurins veranlasse, haben bekanntlich Bayer[2] und die Herren Fischer[3] zuerst ausgesprochen, das Auftreten von Ameisensäure hingegen habe ich zuerst beobachtet und hierauf aufmerksam gemacht.[4]

Ich halte die nascirende Ameisensäure oder das nascirende Kohlenoxydgas überhaupt für diejenigen Substanzen, welche die Bildung des harzartigen Corallinbestandtheiles veranlassen.

Da es mir niemals gelingen wollte, den Process nur auf die Bildung des Aurins einzuschränken, da andererseits die frei gewordene Ameisensäure in keinem Verhältnisse steht zu der Menge, die sich der Theorie nach bilden sollte, da ferner die entweichenden Gase immer nur aus gleichen Volumtheilen Kohlenoxyd und Kohlensäure, also nur aus der secundären Zersetzung der Oxalsäure hervorgehen, so halte ich es für wahrscheinlicher, dass der Corallin-Bildungsprocess in der Hauptsache nach folgender Gleichung verläuft:

$$\underbrace{2(C_2H_2O_4)}_{\text{Oxalsäure}} + \underbrace{9(C_6H_6O)}_{\text{Phenol}} = \underbrace{2(C_{19}H_{14}O_3)}_{\text{Aurin}} + \underbrace{C_{20}H_{16}O_4}_{\text{Corallin-Phtalin}} + 7H_2O$$

---

[1] Liebig's Annalen. Bd. 196, p. 79.
[2] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. 1871, p. 658.
[3] Ebendaselbst. 1878, p. 201.
[4] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. 1878, p. 1431.

Es ist wohl nicht leicht denkbar, dass dieser Process, mit Rücksicht auf die chemische Natur der aufeinander wirkenden Stoffe, ein glatter sein könnte; es werden sich wohl immer verschiedene andere Körper durch secundäre Processe bilden, wie dies die Untersuchung des Rohproductes ja ohnehin erweist.

Neuere Beobachtungen bei der Darstellung des Corallins.

Da ich zur Fortsetzung meiner Arbeiten über die Corallinbestandtheile einer grösseren Menge derselben in reinem Zustande nöthig hatte, als mir augenblicklich zur Verfügung stand, so habe ich neuerdings eine grosse Menge von Corallin dargestellt und dieses in seine Bestandtheile geschieden.

Mit der Verarbeitung des Phenols verband ich die Vornahme von vergleichenden Versuchen, um zu erfahren, welche Factoren auf die Ausbeute und auf die Qualität des Rohproductes von Einfluss sind.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind nun folgende:

1. Es ist nicht zweckmässig, das Gemisch von Phenol und Schwefelsäure zu erhitzen, in der Absicht, die Bildung von Sulfophenol zu vervollständigen.

   Meine ursprüngliche Methode — die ein längeres Erwärmen sogar vorschreibt — muss hiernach corrigirt werden.

2. Die in meinem Recepte angegebene Menge von $^{2}/_{3}$ Theilen Schwefelsäure kann ohne Weiteres auf $^{1}/_{2}$ Theil verringert werden; die Oxalsäure ist jedoch in entwässertem Zustande zu verwenden.

3. Ich erhielt ganz gute Resultate, wenn ich 1 Theil Phenol mit $^{1}/_{2}$ Schwefelsäure von 66° B. zusammenmischte, hierauf 0·6—0·7 Theile entwässerter Oxalsäure zusetzte und so lange auf 120—130° C. erhitzte, bis der Kolbeninhalt in eine beim Erkalten zähe Masse überging und die Gasentwicklung entschieden schwächer geworden war. Es sind bis zur Beendigung dieses Processes ungefähr vierundzwanzig Stunden erforderlich, und die Ausbeute schwankt zwischen 60—70 $^{0}/_{0}$.

Die Abscheidung des Corallin-Phtalins wurde in der früher beschriebenen Weise vorgenommen; [1] der hievon abgetrennte und ausgewaschene Rest durch Erhitzen auf 120° C. von schwefliger Säure befreit, sodann in Weingeist von 60 Vol. $^0/_0$ gelöst und der Krystallisation überlassen. Bei der fractionirten Krystallisation traten die bekannten Producte nicht immer in derselben Reihenfolge wie ehemals auf. In einer Partie z. B. krystallisirten die sogenannten violetten Nadeln zuerst heraus, in einer anderen bildeten sich schwere Krusten von kugelförmigen, stahlblauen Gebilden, wie ich sie früher niemals beobachten konnte.

Sobald sich das Auftreten harzartiger Bestandtheile bemerkbar machte, wurden die Farbstoffe aus der Mutterlauge durch Einleiten von schwefliger Säure niedergeschlagen, durch Erhitzen entschwefelt und für sich einer fractionirten Krystallisation unterworfen.

Die nach der Behandlung mit schwefeliger Säure übriggebliebene Flüssigkeit wurde eingedampft, der Rückstand durch Erhitzen entschwefelt, in absolutem Alkohol gelöst und der Rest der krystallisirbaren Farbstoffe durch eingeleitetes Ammoniak niedergeschlagen.

Die durch Krystallisation und Fällung erhaltenen Fractionen waren Gemische, welche schliesslich in die bekannten Körper zerlegt werden konnten. Neu war das Auftreten einer grösseren Menge von stahlblauen Krystallen, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Manche der schon bekannten Körper traten in so fremdartiger Gestalt und Grösse auf, dass ich oft Mühe hatte, dieselben wieder zu erkennen; wie überhaupt die ganze Arbeit nicht so gut von Statten ging, als ehemals. Ob die Änderung, die ich mir in der Erzeugung des Corallins erlaubte, oder die Beschaffenheit der Rohstoffe daran schuld sei, lässt sich schwer ermessen.

Die einzelnen Verbindungen wurden genauer studirt als dies früher geschehen konnte, und sind die hiebei erzielten Resultate in Nachfolgendem enthalten. Trotz vieler angewandter Mühen ist diese Arbeit noch lange nicht als beendigt anzusehen und nur

[1] Diese Berichte. LXXVII. Bd., II. Abth. und Liebig's Annalen 194. Bd. p. 109.

zu einem vorläufigen Abschlusse gebracht worden, weil meine Berufsgeschäfte eine mehrmonatliche Pause in der Fortsetzung dieser Untersuchungen gebieterich erheischen.

A. **Oxydirtes Aurin** (Violette Nadeln $C_{19}H_{16}O_6$).

Unter der Bezeichnung „violette Nadeln“ hatte ich früher einen Körper und einige seiner Eigenschaften beschrieben, welcher eine völlig neue Substanz darstellt und eine ganz aussergewöhnliche Zusammensetzung besitzt. Ich finde in der Literatur deutliche Andeutungen, dass dieser Körper schon beobachtet aber nicht richtig erkannt und mit Aurin verwechselt worden war.

Ich erhielt diesmal eine grosse Menge desselben aus einer Portion gereinigten Corallins, aus deren Lösung er schon binnen einem Tage herauskrystallisirte.

Die ganze Portion wurde durch Umkrystallisiren aus 50% Weingeist gereinigt. Ich wollte eine möglichst gesättigte Lösung durch Anwendung einer minimalen Menge von Weingeist und langanhaltendes Kochen darstellen. Es hat sich hiebei herausgestellt, dass dies ein Fehler war, da der Weingeist durch langanhaltende Erhitzung leicht eine totale Reduction dieser Substanz bis zum Leukaurin herbeiführen kann.

Die so erhaltene gesättigte Lösung schied beim Erkalten die ursprüngliche Substanz in feinen ineinander verfilzten Nädelchen ab, die aber nicht wie ehemals eine blauviolette, sondern eine violettrothe Flächenfarbe besassen. Ich habe übrigens auch schon früher die Wahrnehmung gemacht, dass der Farbenton eine Wandlung bis zu einem gewissen Grade erfährt. Je grösser die Nadeln desto blauer, je feiner desto röther.

Der Sicherheit halber wurde diese Substanz einer Analyse unterworfen.

Im Vacuum bei Zimmertemperatur getrocknet verlor sie 6% Wasser und enthielt in diesem Zustande

		Berechnet für $C_{19}H_{16}O_6$
C	67·57	67·06
H	4·75	4·71

Durch 6stündiges Kochen wurden circa 70% dieses Körpers zerstört. Aus der Mutterlauge krystallisirte das durch Reduction erhaltene Leukaurin heraus und später schied sich eine kleine Menge eines harzigen, metallischgrünen Körpers ab.

Von daher rührt mein grösster Vorrath an Leukaurin von einer Reinheit, wie sie wegen der Luftempfindlichkeit dieses Körpers nicht so leicht zu erzielen ist.

Die Elementaranalyse desselben ergab:

		Berechnet für $C_{19}H_{16}O_3$
C	78·21	78·09
H	5·44	5·47

Aus einer zweiten viel grösseren Partie gereinigten Corallins krystallisirte das oxydirte Aurin in ganz unregelmässigen verästelten Gebilden, die sich unter dem Mikroskope als Anhäufungen von nicht sehr dentlich entwickelten Nadeln erkennen liessen. Diese Substanz in dieser Form besass oberflächlich eine braunrothe und auf der Bruchfläche eine stahlblaue Farbe. Da sie ein total verändertes Aussehen besass, wurde sie einer Analyse unterzogen.

Die Trocknung im Vacuum bei Zimmertemperatur vorgenommen, ergab:

Wasser 6·03%.

Die getrocknete Substanz enthielt

		Berechnet für $C_{19}H_{16}O_6$
C	67·60	67·06
H	4·61	4·71

Da sie noch ausserdem alle sonstigen Eigenschaften des oxydirten Aurins besass, so musste sie als solches betrachtet werden.

Einwirkung von Natriumdisulfit.

Es war mir zunächst darum zu thun, die Einwirkurg jener Substanzen kennen zu lernen, deren ich mich bei der Reinigung des Corallins bediene.

Das oxydirte Aurin löst sich in Kalilauge mit carminrother Farbe auf; leitet man schwefelige Säure im Überschusse ein,

oder setzt man eine Lösung von Natriumdisulfit so lange zu, bis sich der entstehende Niederschlag wieder auflöst, so erhält man eine ganz farblose Flüssigkeit wie mit Aurin selbst. Wird nunmehr concentrirte Salzsäure vorsichtig zugesetzt, so fällt mit jedem Tropfen ein dicker, schwerer, prachtvoll orangegelber, krystallinischer Niederschlag nieder, der sich insbesondere dann leicht absetzt, wenn man am Schlusse ein klein wenig erwärmt.

Betrachtet man diesen Niederschlag unter dem Mikroskope, so besteht er aus lauter wohlausgebildeten Würfeln und Cubo-octaedern. Die weitere Untersuchung ergab, dass diese Substanz eine Verbindung des Aurins mit schwefeliger Säure darstellt, die schon vor Jahren Dale und Schorlemmer dargestellt und in neuerer Zeit wieder in den Kreis ihrer Untersuchungen gezogen haben.

Die von ihnen gemachte Angabe, [1] dass sie die Zersetzung der Verbindung bei 100° C. in schwefelige Säure, Wasser und Aurin beobachtet haben, muss insoweit corrigirt werden, als ich zuerst diese Beobachtung gemacht und hierauf sogar meine Reinigungsmethode des Corallins gegründet habe. [2]

Die schwefeligsaure Verbindung wurde mit Wasser gewaschen, im Vacuum bei Zimmertemperatur bis zur Gewichtsconstanz getrocknet (wobei dieselbe einen rötheren Farbenton annahm), und in folgender Art untersucht:

Nachdem durch einen Vorversuch ermittelt wurde, dass die vollständige Entfernung der schwefeligen Säure bei 100° C. langsam erfolgt, so wurde die Erhitzung der in einem Schiffchen eingewogenen Substanz, in einem mit einem Dampfmantel versehenen Glasrohre mittelst Anilindampf vorgenommen. Während dieser Erhitzung wurde ein getrockneter Luftstrom hindurchgeleitet, welcher zwei am Ende angebrachte und mit salzsaurem Brom beschickte U-Röhren zu passiren hatte.

Durch Wägung des Rückstandes ergab sich die Menge des Aurins, aus der vorgeschlagenen Flüssigkeit wurde die gebildete Schwefelsäure gefällt und deren Menge bestimmt; aus der Gewichtsdifferenz fand man schliesslich die Menge des Wassers.

---

[1] Liebig's Annalen. Bd. 196. p. 90.

[2] Diese Berichte. LXXVII. Bd., II. Abth. und Liebig's Annalen. Bd. 194. p. 126.

Eine derartige Untersuchung ergab:

			Berechnet für $2(C_{19}H_{14}O_3)+SO_2+H_2O$
Aurin	87·12	87·77	87·61
Schwefelige Säure	9·70	9·31	9·66
Wasser	3·18	2·92	2·73
	100·00	100·00	

Dale und Schorlemmer fanden für die wasserhaltige Verbindung die Formel

$$(C_{19}H_{14}O_3)_2, \quad SO_3H_2+4\ \text{aq.},$$

woraus sich ergibt, dass dieser Körper im Vacuum bei Zimmertemperatur sein ganzes Krystallwasser, jedoch keine schwefelige Säure verliert.

Die Reduction des oxydirten Aurins durch schwefelige Säure, die leichte Zersetzbarkeit der entstandenen Verbindung geben uns ein Mittel an die Hand, Ersteres glatt in Aurin zu überführen.

Der Sicherheit halber wurde der entschwefelte Rückstand einer Elementaranalyse unterworfen, weil durch die Erhitzung eine Oxydation desselben eingetreten sein konnte.

Es wurde gefunden:

		Berechnet für $C_{19}H_{14}O_3$
C	78·22	78·62
H	4·79	4·83

Aus dem Verhalten des oxydirten Aurins zu schwefeliger Säure oder Natriumdisulfit ergibt sich somit, dass das mit Letzterem gereinigte Corallin obige Verbindung nicht enthalten kann, und dass sich diese erst nachträglich durch Oxydation bilden dürfte.

Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid.

Die Kenntniss des Verhaltens des oxydirten Aurins zu Essigsäure-Anhydrid war überaus wichtig, weil sich daraus Aufschlüsse über die Gruppirung der Sauerstoffatome erwarten liessen. Weil jedoch dieser Körper nicht einmal eine Erhitzung auf 100°C. verträgt, wie frühere Trocknungsversuche darthaten, so wurde derselbe im gepulverten Zustande mit Essigsäureanhydrid unter öfterem Umschütteln so lange stehen gelassen, bis eine vollstän-

dige Lösung eintrat und deren satte Farbe in ein mageres Braun überging.

Die so erhaltene Lösung wurde in Wasser gegossen; es trat eine Fällung ein von unverändertem Anhydrid und einem braungelben, harzigen Körper, welcher in einigen Stunden eine ziemliche Festigkeit erlangte. Derselbe wurde in 90% Weingeist gelöst und gab eine bräunliche Lösung, aus welcher sich allsogleich weisse tafelförmige Krystalle abschieden.

Diese im Vacuum bei Zimmertemperatur getrocknete Verbindung enthielt:

				Berechnet für $C_{23}H_{20}O_6$
C....	70·20	70·35	70·42	70·41
H....	5·19	5·17	5·06	5·10

Aus dieser Zusammensetzung und der Gestalt der Krystalle ergibt sich, dass diese Verbindung Biacetyl-Aurin sei, welches kürzlich von Gräbe aus Aurin erhalten wurde und welchem er folgende Structurformel beilegte: [1]

$$C\begin{cases} C_6H_4.OH \\ C_6H_4.OH \\ C_6H_4.O.C_2H_3O \\ O.C_2H_3O \end{cases}$$

Aus diesem Versuche ergibt sich demnach die interessante Thatsache, dass die erste Einwirkung des Essigsäure-Anhydrides in einer Reduction des oxydirten Aurins besteht. Worauf sich aber der Sauerstoff wirft, ist nicht deutlich zu entnehmen. Die braune Farbe des Reactionsproductes und der Flüssigkeit deuten wohl auf tiefergehende Zersetzungen hin.

Darstellung des oxydirten Aurins.

Die Molekularformel dieser Substanz lässt auf eine Leukoverbindung schliessen, was sie jedoch thatsächlich nicht ist und desshalb habe ich schon früher die Vermuthung ausgesprochen, dass sie wahrscheinlich ein Molekül Wasser enthält; wenngleich dasselbe ohne weitergehende Zersetzungen nicht abgeschieden werden kann.

---

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. 1878, p. 1122.

Die Ausführung einer Elementaranalyse erheischte bei dieser Substanz immer grosse Vorsicht, weil sonst eine rapide Zersetzung und stürmische Gasentwicklung eintrat.

Der weitere Umstand, dass dieselbe eine Erhitzung auf 100° C. nicht verträgt, ohne sich theilweise zu zersetzen, lässt schon vermuthen, dass ein Theil des Sauerstoffes nur lose gebunden ist.

Die Einwirkung gewisser chemischer Agentien, wie z. B. des kochenden Weingeistes und nascirenden Wasserstoffes, welche eine Reduction bis zu Leukaurin herbeiführen, die Einwirkung der schwefeligen Säure, des Essigsäure-Anhydrids, welche Aurinverbindungen bilden, sind weitere Stützen für diese Ansicht. Bei allen diesen Reactionen erfährt dieser Körper vorerst eine Zerlegung in

$$C_{19}H_{14}O_3 + 2O + H_2O$$

und verhält sich also wie das Hydrat eines Hyperoxydes.

In dieser Ansicht wurde ich noch mehr dadurch bestärkt, dass die weingeistige Lösung des oxydirten Aurins, mit concentrirter Salzsäure versetzt, zu einem Kuchen von ineinander verfilzten, hellrothen, haarförmigen Krystallen erstarrt, welche offenbar die von Dale und Schorlemmer kürzlich beschriebene Verbindung der Salzsäure mit Aurin und Alkohol darstellt.

Die hiebei entstandene Reduction ist unstreitig mit einer Verbrennung der Salzsäure verbunden, auf welche in der That eine merkbare Erwärmung der Mischung hindeutet. Dass sich hiebei kein Chlor entwickelt, ist ja eigentlich selbstverständlich.

In Berücksichtigung aller dieser Verhältnisse wird daher dieser Körper als eine Art Hyperoxyd anzusehen sein, welchem sehr wahrscheinlich nachstehende Formel zukömmt:

$$C \begin{cases} C_6H_4 . OH \\ C_6H_4 . OH \\ C_6H_4 . O \\ O . O \end{cases} + H_2O$$

Die an den Methankohlenstoff gebundene Atomgruppe $O=O$ ist es nun, welche mit Leichtigkeit austritt oder eventuell durch Wasserstoff ersetzt wird.

Für die Bezeichnung dieser Substanz schiene mir der Name Aurinhyperoxydhydrat ganz passend zu sein, da jedoch durch denselben nicht nur der Charakter, sondern auch eine bestimmte chemische Constitution gegeben ist und letztere eigentlich noch nicht in aller Strenge bewiesen ist, so ziehe ich es vor, diesen Körper bis auf Weiteres als oxydirtes Aurin schlechtweg zu bezeichnen.

Da nach dem Früheren dieses Aurinderivat kein Bestandtheil des Corallins sein kann, so musste dasselbe durch nachherige Oxydation entstanden sein; es war daher eine Darstellung desselben aus Aurin wohl denkbar.

Ich habe das Auftreten dieses merkwürdigen Körpers zuerst beobachtet, als ich schön krystallisirtes Aurinsulfit in 60% Weingeist lösen wollte. Da sich hiebei Ströme von schwefeliger Säure entwickelten, so musste das Kochen stundenlang fortgesetzt werden, bis jede Spur dieses Gases verschwand. Aus der so erhaltenen Lösung erhielt ich zum ersten Male die violetten Nadeln und war daher der Meinung, dass sie Bestandtheile des Sulfites gewesen seien.

Seitdem ich die Wirkung der schwefeligen Säure kenne, ist diese Meinung unstatthaft, und es muss eine nachträgliche Oxydation durch den Luftsauerstoff als wahre Ursache angenommen werden.

Auch später gemachte Wahrnehmungen sprechen für diese Ansicht, so z. B. die Thatsache, dass mein grösster und schönster Vorrath von oxydirtem Aurin von der Aufarbeitung derjenigen Rückstände herrührt, aus denen gerade dieser Körper schon lange auskrystallisirt war.

Schon Gräbe und Caro haben die Beobachtung gemacht, dass die aus Fuchsin erhaltene homologe „Rosolsäure“ leicht durch Eisenchlorid etc. oxydirt werden kann zu einer sauerstoffreicheren Verbindung, deren Zusammensetzung am besten der Formel $C_{20}H_{14}O_5$ entsprach. [1]

Ich habe zur Oxydation des Aurins mangansaures Natron angewendet und thatsächlich den fraglichen Körper erhalten. Zur Darstellung desselben ist folgendes Verfahren einzuhalten:

---

[1] Liebig's Annalen. Bd. 179, p. 196.

Man löse 2 Theile Aurin in Kalilauge auf, verdünne mit Wasser und setze so viel mangansaures Kali zu, als man aus 3 Theilen übermangansaurem Kali erhalten kann. [1] Nach etwa 15 Minuten wird etwas Weingeist zugefügt, um etwa noch vorhandenes Manganat zu zerstören. Die abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wird vorsichtig mit Schwefelsäure versetzt und ein grösserer Überschuss derselben vermieden, was bei dem eintretenden Wechsel der Farbe des Niederschlages ja ohnehin leicht möglich ist.

Das gebildete Oxydationsproduct wird als zimmtbrauner Niederschlag erhalten, den man abfiltrirt, sehr gut wäscht und schliesslich bei Zimmertemperatur trocknet.

Das in dieser Weise erhaltene und getrocknete Product wurde in kochendem 60% Weingeist gelöst und dessen Lösung der Krystallisation überlassen. Der Absatz war seltsamer Weise nicht so deutlich krystallisirt, als ich es bei diesem Körper früher gewohnt war, sondern er bestand aus stahlblauen verästelten Gebilden, die ich allerdings auch schon einmal beobachten konnte.

Zwei lufttrockene Präparate verschiedener Abstammung verloren im Vacuum bei Zimmertemperatur an

	a	*b*
Wasser.........	5·48	6·79

Die getrockneten Verbindungen enthielten:

	a		*b*	Berechnet für $C_{19}H_{16}O_6$
C....	68·00	67·64	67·10	67·06
H ...	4·71	4·75	4·85	4·71

Dass dieser Körper wirklich der Gesuchte sei, wird sich aus Nachfolgendem noch deutlicher ergeben.

Einwirkung von Eisessig.

Wenn man oxydirtes Aurin als feines Pulver in Eisessig kocht, so löst es sich darin zu einer dunkelgelbrothen Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einem Brei von mennigrothen Krystallen erstarrt. Ganz dasselbe Verhalten zeigt auch das

---

[1] Hierüber Näheres in meiner Abhandlung in Liebig's Annalen. Bd. 194, p. 141.

künstliche Product und es bilden sich genau dieselben Krystalle. Diese stellen flache büschelförmig angereihte Prismen dar von menningrother Farbe. Ihre Trocknung kann ohne weitergehende Zersetzung nur in der Weise bewerkstelligt werden, dass man sie unter einer Glasglocke über Kalk und Schwefelsäure so lange stehen lässt, bis der ihnen anhaftende Geruch nach Essigsäure fast ganz verschwunden ist. Im Vacuum verlieren sie allmälig einen Theil der chemisch gebundenen Essigsäure.

Zwei Präparate dieser Darstellungsweise, von denen das sub *b* angeführte aus künstlichem oxydirtem Aurin erhalten wurde, enthielten:

	a			*b*	Berechnet für $C_{23}H_{22}O_9$
C....	62·91	61·30	63·31	62·46	62·44
H....	4·82	4·77	4·84	4·78	4·77

Die Analysen führen somit zu dem Ergebnisse, dass die Bildung dieses Körpers nach folgender Gleichung erfolgt:

$$C_{19}H_{16}O_6+2(C_2H_4O_2) = C_{19}H_{14}O_5,\ (C_2H_4O_2)_2+H_2O$$

ferner, dass derselbe das Diacetat einer Verbindung $C_{19}H_{14}O_5$ darstellt. Dieses Diacetat gibt, bei Zimmertemperatur im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure gestellt, nach und nach 1 Molecül Essigsäure ab, und verändert hiebei seinen Farbenton ins Rosenrothe.

Nach 8tägigem Stehenlassen bis zur Constanz des Gewichtes verlor dasselbe 13·38%, während die Rechnung für 1 Molekül Essigsäure 13·57% verlangt.

Diese Substanz enthielt in diesem Zustande:

		Berechnet für $C_{21}H_{18}O_7$
C.......	65·55	65·71
H.......	4·57	4·71

Es kommt derselben somit die Formel $C_{19}H_{14}O_5,\ C_2H_4O_2$ zu, und sie wäre daher das Monacetat des oxydirten Aurins.

Wird jedoch diese Verbindung bei 100° C. im Vacuum erhitzt, so verliert sie noch weiter am Gewicht; Anfangs rasch, später nur sehr langsam, so dass das Ende dieser Abnahme kaum abzusehen ist.

Eine solche diesem Punkte nahegekommene Verbindung enthielt:

			Berechnet für $C_{21}H_{16}O_6$
C	68·28	67·87	69·23
H	4·23	4·34	4·39

Diese Zusammensetzung entspräche somit ziemlich nahe der Formel $C_{21}H_{16}O_6$; so dass es den Anschein hat, als ob sich durch diese Erhitzung blos 1 Molekül Wasser abspalten würde.

Dale und Schorlemmer, welche in jüngster Zeit Verbindungen zwischen Aurin und verschiedenen Mineralsäuren darstellten, waren nicht im Stande, eine solche mit Essigsäure zu bewirken.[1] Es ist sehr interessant, dass oxydirtes Aurin mit der grössten Leichtigkeit eine Verbindung eingeht. Ohne Zweifel werden andere Säuren dasselbe Verhalten zeigen.

B. **Leukaurin** ($C_{19}H_{16}O_3$).

Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid.

Gräbe und Caro haben aus der homologen Verbindung $C_{20}H_{18}O_3$ (nämlich der aus Fuchsin erhaltenen Rosolsäure) ein Triacetylderivat erhalten und beschrieben.[2]

Das Acetylproduct des Leukaurins habe ich einfach in der Weise erhalten, dass ich letzteres im feingepulverten Zustande mit Essigsäure-Anhydrid eine Viertelstunde lang kochte. Es löst sich hiebei rasch auf und wenn diese Lösung in Wasser gegossen wird, so scheidet sich ein weisses krystallinisches Pulver ab, welches, aus Weingeist umkrystallisirt, ein ganz reines schneeweisses Präparat ergibt, das sich unter dem Mikroskop aus sägezähnartig geformten krystallinischen Gebilden bestehend, erweist.

Die Analyse der bei Zimmertemperatur im Vacuum getrockneten Verbindung ergab:

			Berechnet für $C_{25}H_{22}O_6$
C	72·26	72·00	71·77
H	5·18	5·22	5·26

1 Liebig's Annalen. Bd. 196, p. 89.
2 Liebig's Annalen. Bd. 179, p. 190.

Diese Zusammensetzung entspricht in der That dem erwarteten Triacetyl-Leukaurin $C_{19}H_{13}O_3(C_2H_3O)_3$.

Einwirkung von mangansaurem Kali.

Gräbe und Caro haben das homologe Leukoproduct $C_{20}H_{18}O_3$ zu oxydiren versucht, und konnten keine Rosolsäure erhalten, sondern eine sauerstoffreichere Substanz, die nicht näher untersucht wurde.[1] Da die Oxydation des Aurins nach dem Früheren zu ebenso unerwarteten als befriedigenden Resultaten führte, so versuchte ich, auch die Oxydation des Leukaurins in derselben Weise und mit denselben Mitteln durchzuführen.

In der Voraussetzung, dass 1 Molekül Manganat im ungünstigsten Falle nur 1 Atom Sauerstoff abgibt nach der Gleichung

$$K_2MnO_4 = K_2O + MnO_2 + O$$

und dass sich die Oxydation nach der Gleichung

$$C_{19}H_{16}O_4 + 2O = C_{19}H_{14}O_4 + H_2O$$

vollziehe, so wären auf 1 Molekül Leukaurin 2 Moleküle Manganat, beziehungsweise 2 Moleküle Permanganat erforderlich. Um eines Überschusses des Oxydationsmittels sicher zu sein, wird man daher auf 5 Theile Leukaurin 6 Theile übermangansaures Kali zu nehmen haben.

Ich löste also 5 Theile Leukaurin in Kalilauge auf, verdünnte diese Lösung und setzte unter Umrühren so viel mangansaures Kali hinzu, als aus 6 Theilen Kaliumpermanganat erhalten werden konnte.

Nach einer $^1/_2$stündigen Pause wurde durch etwas Weingeist ein etwaiger Überschuss des Manganates zerstört und die erhaltene Flüssigkeit filtrirt. Aus derselben fiel durch Schwefelsäure ein flockiger, amorpher, zinnoberrother Niederschlag heraus.

Das gereinigte und getrocknete Oxydationsproduct löste sich in kochendem $60^0/_0$ Weingeist und lieferte eine braungelbe Flüssigkeit, aus der sich beim Verdunsten ein hellrother Satz abschied, welcher jedoch keine Spur einer Krystallisation zeigte. Eine Lösung in Eisessig lieferte auch keine Krystalle, sondern amorphe Massen mit grünem Metallglanz.

[1] Liebig's Annalen. 179. Bd., p. 199.

Der Sicherheit halber wurde dieser Oxydationsversuch wiederholt, aber mit demselben Erfolge.

Die erhaltenen 2 Präparate, welche im Vacuum bei Zimmertemperatur getrocknet wurden, enthielten:

	a		b	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_4$
C...	74·75	75·30	74·52	74·51
H...	4·70	4·70	4·72	4 58

und hätten in der That die chemische Zusammensetzung eines Aurinchinons $C_{19}H_{14}O_4$; doch fehlt vorderhand die Garantie, dass dieses amorphe Product wirklich ein chemisches Individuum sei. Es wäre jedenfalls die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff zu versuchen, ob man nicht zu einem krystallisirenden Hydroproducte gelangen könne, denn dann wäre wohl die Existenz eines Aurinchinons bewiesen.

Es wäre ebenso der Mühe werth, die Oxydation des Leukaurins mit der doppelten Menge von mangansaurem Kali durchzuführen, oder statt dessen gar das Permanganat zu verwenden, ob sich nicht bei dieser Abänderung oxydirtes Aurin herstellen liesse.

Vorderhand war es mir nicht möglich, die Versuche weiter zu verfolgen, weil ich momentan nicht in der Lage war, so viel Leukaurin diesem Zwecke zum Opfer bringen zu können.

C. **Aurin** ($C_{19}H_{14}O_3$).

Einwirkung von schwefeliger Säure.

Dale und Schorlemmer haben eine Verbindung der schwefeligen Säure mit Aurin in der Weise dargestellt, dass sie schwefelige Säure in eine heissgesättigte, weingeistige Lösung einleiteten. [1] Beim Abkühlen und Verdunsten dieser Flüssigkeit scheiden sich wunderschöne Würfel oder Cubooctaeder von prachtvoller, menningrother Farbe und lichtgrünem Metallglanz ab.

Da diese Verbindung in kaltem Weingeist sehr schwer löslich ist, so lässt sich die schwefelige Säure sehr gut zur Trennung des Aurins von anderen Körpern ungleichen Verhaltens benützen.

---

[1] Liebig's Annalen, Bd. 166, p. 279.

Viel leichter und ebenso rein erhält man diesen Körper, wenn man Aurin in Kalilauge löst, Natriumdisulfit bis zur Entfärbung zusetzt und so lange concentrirte Salzsäure hinzufügt, als noch ein Niederschlag entsteht. Derselbe besteht ebenfalls aus orangegelben Würfeln oder Cubooctaedern, setzt sich rasch zu Boden ab und kann durch Filtration, Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen ebenso rein erhalten werden.

Die auf die eine oder die andere Weise erhaltene Verbindung verliert ihr Krystallwasser im Vacuum über Schwefelsäure schon bei Zimmertemperatur und nimmt hiebei eine röthere Farbe an.

Bei einem solchen Trocknungsversuche verloren 4.4923 Grm. jeden Tag

0·3178 Grm.
0·0305
0·0025
0·0000

In Summa 0·3508 oder 7·81%

Die Formel $(C_{19}H_{14}O_3)_2$, $SO_3H_2 + 4$ aq. erfordert 7·54%.

Die Sulfitverbindung löst sich in kochendem Weingeist nur unter Zersetzung auf, indem nach und nach sämmtliche schwefelige Säure entweicht.

Erhitzt man die lufttrockene Verbindung bei 100° C., so verliert sie rasch und vollständig schwefelige Säure und Wasser, wird hiebei braunroth und geht in Aurin über.

Bei einem solchen Erhitzungsversuche verloren 0·4204 Grm. in jeder Stunde:

0·0632 Grm.
0·0240
0·0010
0·0000

In Summa 0·0882 oder 20·99%.

Obige Formel verlangt 20·98%.

Dale und Schorlemmer erwähnen, dass diese Zersetzung bei 100° C. in einem trockenen Luftstrome erfolge; wie man sieht, ist die Mithilfe des Luftstromes nicht nöthig, und es mag wohl nur ein Zufall sein, dass ihre bei 100° C. wohl nur kurze Zeit

erhitzte Substanz dieselbe chemische Zusammensetzung zeigt, als die lufttrockene. [1]

D. Methylaurin ($C_{20}H_{16}O_3$).

Ich habe bekanntlich eine kleinkrystallisirte, ziegelrothe mit grünem Metallglanze versehene Substanz aus dem Corallin abgeschieden, deren Zusammensetzung der Formel $C_{20}H_{16}O_3$ entspricht, und deren Entstehung vorderhand in Dunkel gehüllt ist.

Sie trat bei der jüngst vorgenommenen Trennung in auffallend grosser Menge auf.

Schon in ihren äusseren Eigenschaften stimmt sie durchaus nicht mit der von Gräbe und Caro beschriebenen aus Fuchsin erhaltenen Rosolsäure $C_{20}H_{16}O_3$ überein und ich möchte fast bezweifeln, dass mein Präparat als die wahre homologe Verbindung des Aurins angesehen werden kann. Der Gedanke liegt wohl sehr nahe, dass dieser Körper einem Kresolgehalte des Phenols seine Entstehung verdanken dürfte; allein dann ist wieder nicht zu begreifen, warum weder dieser noch irgend ein anderer krystallisirter Körper gebildet werde, wenn man absichtlich einen Theil des Phenols durch Kresol ersetzt. In diesem Falle erhält man, wie ich gefunden habe, eine pechartig aussehende Masse, welche nicht einmal Metallglanz besitzt.

Ich halte es nicht für unwahrscheinlich, dass der krystallisirte, metallglänzende Corallinbestandtheil obiger Zusammensetzung kein Abkömmling des Tolyldiphenylmethans, sondern des Triphenyläthans sein könnte, und dass er ausserdem zum Corallinphtaleïn in jenen Beziehungen stehen dürfte, wie dies nachstehende Formeln erweisen:

$$\underbrace{C\left\{\begin{array}{l} C_6H_4.OH \\ C_6H_4.OH \\ C_6H_4.O \\ \quad CH_2 \end{array}\right\rangle}_{\text{Methylaurin}} \qquad \underbrace{C\left\{\begin{array}{l} C_6H_4.OH \\ C_6H_4.OH \\ C_6H_4.O \\ \quad CO \end{array}\right\rangle}_{\text{Corallinphtaleïn}}$$

[1] Liebig's Annalen Bd. 196, p. 90.
[2] Liebig's Annalen Bd. 194, p. 131.

Versuche, welche die Giltigkeit der einen wie der anderen Formel erweisen sollten, habe ich bis jetzt noch nicht gemacht; ich beschränke mich nur auf diese kurze Andeutung, um eine Erklärung zu finden, warum Aurin und dieser Körper in ihren chemischen Eigenschaften deutlich auseinandergehen.

Einwirkung der Salzsäure.

Dale und Schorlemmer beschreiben eine Verbindung des Aurins mit Salzsäure, die ich wiederholt des Vergleiches halber dargestellt habe. Sie erwähnen ausserdem, dass auch die aus Rosanilin erhaltene homologe Verbindung mit Säuren schön krystallisirbare Salze bildet, die sie indess nicht näher angeben. [1]

Ich erhielt eine ähnliche Verbindung aus dem isomeren Methylaurin des Corallins auf folgende Art:

Einer heiss gesättigten Lösung desselben in 60% Weingeist wurden circa 10 Volumprocente von concentrirter Salzsäure zugesetzt und der Krystallisation überlassen. Verfährt man in dieser Weise mit Aurin, so erstarrt das Ganze sofort zu einem Krystallkuchen. Im obigen Falle tritt die Krystallisation weit langsamer ein, es bilden sich grosse wohlausgebildete, oft sternförmig angeordnete, säulenförmige Krystalle von hellrother Farbe und himmelblauem Flächenschimmer.

Gegen das Ende der Krystallisation beginnt sich die Flüssigkeit zu trüben, und es müssen die Krystalle sofort von der Mutterlauge abgetrennt werden, weil sie sonst ihren schönen Glanz einbüssen.

Dieser Körper stellt die schönste aller Verbindungen dar, die ich aus dem Corallin oder seinen Bestandtheilen bisher erhalten konnte.

Werden diese Krystalle zerrieben, so erhält man ein auffallend lichtes Pulver, welches an kochend heisses Wasser Salzsäure abgibt. Im Anfange ist das Waschwasser stark gelb gefärbt; mit der Entfernung der letzten Spur von Salzsäure läuft es fast ungefärbt ab.

[1] Liebig's Annalen. Bd. 196, p. 91.

Die lufttrockenen Krystalle sind wasserfrei, sie verändern nicht ihr Gewicht, wenn sie im Vacuum bei Zimmertemperatur, oder bei 100°C. getrocknet werden.

Der Chlorgehalt dieser Substanz wurde auf zweifache Art ermittelt, einmal durch Glühen mit Ätzkalk, das andere Mal durch Auswaschen mit kochend heissem Wasser.

Die erste Methode lieferte 9·04% Chlor
Die zweite Methode lieferte 8·89% Chlor

Die Elemtaranalyse ergab bei zwei Präparaten verschiedener Abstammung, welche vorher getrocknet wurden:

	a			b	Berechnet für $C_{23}H_{24}ClO_4$
C ...	68·76	68·49	68·90	69·20	69·08
H ...	6·03	6·04	6·17	6·10	6·01
Cl ...	9·04	8·89			4·89

Die Formel $C_{23}H_{24}ClO_4$, welche sich aus obigen Zahlen rechnen lässt, deutet auf eine complicirte Reaction, welche concentrirte Salzsäure bei Gegenwart von Weingeist hervorbringt. Der Rückstand welcher nach dem Auslaugen zurückbleibt, hat übrigens nicht die Zusammensetzung des Methylaurins, sondern enthält:

C....... 78·21
H....... 4·21

Wird derselbe aus Weingeist umkrystallisirt, dann kommt allerdings die ursprüngliche Substanz zum Vorschein.

Aus vorliegenden Thatsachen allein lässt sich weder über die Constitution dieses Körpers noch über dessen Bildungsprocess eine klare Vorstellung gewinnen. Wollte man annehmen, dass derselbe analog zusammengesetzt sei wie die Verbindung, die man auf gleiche Weise aus Aurin erhält, demnach obige Formel in die Substanzen Methylaurin, Salzsäure und Alkohol auflösen, so erhält man

$$C_{23}H_{24}ClO_4 = C_{20}H_{16}O_3 + HCl + C_2H_6O + CH_2$$

es bleibt also noch CH_2 übrig. Die Verbindung muss demnach ganz anders constituirt sein.

Einwirkung von schwefeliger Säure.

Wenn man in eine heiss gesättigte weingeistige Lösung von Methylaurin schwefelige Säure einleitet, so scheidet sich nach längerer Zeit ein carminrother Satz ab, der vollkommen amorph ist und aus lauter mikroskopischen, dunkelrothen Perlen besteht. Diese Verbindung wird beim Waschen mit Wasser merklich gelöst, indem das Filtrat stark goldgelb abläuft und der Rückstand sichtlich zu schwinden beginnt.

Sie enthält im lufttrockenen Zustande schwefelige Säure und Wasser, jedoch in wechselnden Mengen, wahrscheinlich in Folge einer durch das Waschen oder durch Verdunstung erfolgten Entmischung. Wird diese Verbindung erhitzt, so verliert sie schon bei 100° C. nach und nach die ganze Menge der schwefeligen Säure und des Wassers.

Zwei solche Präparate, jedoch verschiedener Abstammung, welche im getrockneten Luftstrome bei der Temperatur des siedenden Anilins erhitzt wurden, lieferten in Procenten

	a	b	
Gewichtsverlust.....	12·5	11·08	10·69
Schwefelige Säure ..	4·71	6·82.	

Löst man Methylaurin in Ätzkali auf, setzt so lange Natriumdisulfit hinzu, bis eine Entfärbung eingetreten, hernach concentrirte Salzsäure, so fällt ein flockiger, amorpher, orangegelber, metallischgrüner Niederschlag, der einen verschiedenen Farbenton zeigt, je nachdem derselbe zu Anfang oder zu Ende entstanden ist. Schon diese Farbenänderung deutet auf keine Gleichartigkeit dieser Niederschläge hin.

Ein in dieser Weise erhaltenes, durch Waschen von den fixen Bestandtheilen gereinigtes und lufttrockenes Präparat ergab beim Erhitzen bis zur Temperatur des siedenden Anilins im getrockneten Luftstrome einen

Gewichtsverlust von	8·68
Schwefelige Säure	4·62.

Der entschwefelte Rückstand liefert bei der Elementaranalyse Zahlen, welche mit den für $C_{20}H_{16}O_3$ berechneten nur zuweilen eine genügende Übereinstimmung ergeben.

Aus obigen Versuchen ist demnach zu ersehen, dass die Sulfitverbindung des Methylaurins viel unbeständiger ist, als die des Aurins; offenbar weil sie nicht krystallisirbar erscheint.

Da diese beiden Aurine mit schwefeliger Säure Verbindungen liefern, die sich schon bei ihrer Fällung, noch leichter aber mikroskopisch unterscheiden lassen, so benütze ich mit Vortheil das Natriumdisulfit als Reagenz zu ihrer Erkennung.

Einwirkung von mangansaurem Natron.

Nachdem die Darstellung des oxydirten Aurins gelungen war, versuchte ich, Methylaurin in derselben Weise zu behandeln.

Es hat mich stets gewundert, warum ich bei meinen Arbeiten niemals auf ein analoges Oxydationsproduct des so nahe verwandten Körpers stiess. Die hierauf vorgenommenen Versuche haben sehr bald zu der Überzeugung geführt, dass die Oxydation mit einem Zerfalle des Moleküls verknüpft ist.

Dieses ungleiche Verhalten bestärkt mich in der Ansicht, dass das im Corallin vorhandene Methylaurin nicht die wahre homologe Verbindung des Aurins darstellt, dass dieser Platz, welcher im Aurin für die Aufnahme des Sauerstoffes, des Wasserstoffes oder verschiedener Atomgruppen reservirt ist, durch CH_2 bereits besetzt ist.

Die Oxydation geschah in folgender Weise:

30 Theile Methylaurin wurden in Kalilauge gelöst und in der Kälte mit soviel mangansaurem Kali versetzt, als man nach dem bekannten Verfahren aus 35 Theilen Kaliumpermanganat erhalten kann. Die vom Manganoxyd abfiltrirte rothe alkalische Flüssigkeit mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, liess einen prachtvollen, carminrothen, flockigen Niederschlag fallen, welcher auf dem Filter mit Wasser gereinigt wurde.

Die Lösung dieses Körpers erfolgte in $60^0/_0$ Weingeist mit Leichtigkeit, und die so erhaltene braungelbe Flüssigkeit schied beim Abkühlen sofort rothe Flocken ab. Schliesslich entstand ein rother Satz, der aus lauter mikroskopischen Stängelchen bestand, und im trockenen Zustande als ein wie Colcothar gefärbtes, krystallinisches metallischgrünes Pulver erschien. Die Farbe der weingeistigen und der alkalischen Lösung, das Verhalten zu

Natriumdisulfit stimmen völlig mit der ursprünglichen Substanz überein.

Im Vacuum bei Zimmertemperatur getrocknet, enthielt diese Substanz:

C.....	75·48	75·85
H	5·59	5·59

Der verminderte Kohlenstoff- und der auffallend hohe Wasserstoffgehalt, ferner die Ausbeute von nur 70°/₀ deutet auf einen Zerfall des Moleküls, herbeigeführt durch die energische Wirkung des Sauerstoffes.

Ich habe dieser Substanz keine weitere Aufmerksamkeit zu schenken gedacht, weil ich durch dieses unerwartete Resultat einigermassen enttäuscht und vor weiteren Versuchen dieser Art zurückgehalten wurde; umsomehr als ich ein Gemisch vor mir zu haben glaubte. Letztere Ansicht hatte ich indess sehr bald verlassen, als ich den vorhandenen Rest in kochendem Eisessig löste, um einen Krystallisationsversuch vorzunehmen. Die so erhaltene Lösung setzte beim Abkühlen augenblicklich die herrlichsten Krystalle ab, welche mikroskopisch untersucht aus blutrothen, sehr schön ausgebildeten dreiseitigen metallglänzenden Pyramiden bestanden. Anfangs vermuthete ich ein Acetat vor mir zu haben, die Elementaranalyse lieferte jedoch wie früher:

C	75·74	76·11
H	5·49	5·49

Alle diese Zahlen führten zu der Formel $C_{16}H_{14}O_3$, welche erfordert

C.......	75·59
H.......	5·51

und es hat den Anschein, als ob dieser Körper durch Condensation der Molekülreste entstanden wäre.

Die leichte Darstellung dieser neuen Verbindung bewog mich, den Versuch zu wiederholen, um eine grössere Menge für weitere Untersuchungen zu gewinnen; allein seltsamer Weise war es bei zweimaliger Wiederholung nicht mehr möglich, diesen Körper zu erhalten.

Das eine Mal bekam ich eine allerdings ähnliche Substanz, die, wie sich herausstellte, noch unverändertes Methylaurin beigemischt enthielt, das zweite Mal fehlte wohl das letztere, da ich mehr Manganat anwandte; allein die gesuchte Substanz war es auch nicht. Namentlich vermisste ich das augenblickliche Auskrystallisiren aus der Eisessiglösung in den charakteristischen Pyramiden. Die Analysen lieferten keine übereinstimmenden Resultate.

Diese Oxydationsversuche haben doch wenigstens einen positiven Erfolg gehabt, nämlich den, dass das Methylaurin des Corallins nicht weniger empfindlich sei gegen Sauerstoff als das Aurin selbst, und dass hiebei Verbindungen wechselnder Zusammensetzung gebildet werden können, welche dem äusseren Ansehen nach, der ursprünglichen Substanz sehr ähnlich sind. Es kann somit Methylaurin mit solchen Oxydationsproducten vermengt sein, ohne dass sich diese äusserlich bemerkbar machen.

Ich begreife nunmehr, warum es mir häufig gerade bei diesem Körper so schwer ward, zu übereinstimmenden Analysen zu gelangen, und zwar bei Präparaten, wo das Auge ein weiteres Umkrystallisiren für unnöthig erachtet hatte.

Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid.

Gräbe und Caro haben die aus Fuchsin dargestellte Rosolsäure $C_{20}H_{16}O_3$ mit Essigsäure-Anhydrid bei 150—200°C. behandelt und konnten kein Acetylproduct dieses Körpers erhalten. Je nach der Höhe der Temperatur traten verschiedene farblose Verbindungen auf, unter denen sich Triacetylleukorosolsäure befand.[1]

Ich hielt die angewandte Temperatur in diesem Falle zu hoch; und da Aurin schon in der Kälte ein Acetylproduct liefert, so liess ich feingepulvertes Methylaurin mit Essigsäure-Anhydrid so lange stehen, bis es völlig gelöst wurde, was einige Tage in Anspruch nahm. Diese Lösung war intensiv braungelb gefärbt und schied, in Wasser gegossen, ein orangegelbes Harz ab, dessen weingeistige Lösung beim Verdunsten harzige Tropfen

---

[1] Liebig's Annalen. Bd. 179, p. 198.

absetzte. Trotz aller Mühe, die ich mit Krystallisations- und sonstigen Reinigungsversuchen anstellte, konnte ich in den abgeschiedenen harzigen Massen nur durch das Mikroskop die Gegenwart viereckiger Tafeln constatiren, die sehr wahrscheinlich Diacetylaurin waren.

Bei Wiederholung dieses Versuches traten dieselben Erscheinungen ein. Ein drittes Mal wurde Methylaurin in Essigsäure-Anhydrid rasch bei Kochhitze gelöst, wobei die Lösung ihre ursprüngliche satte Färbung einbüsste. Durch Wasserzusatz entstand ein grauweisser harziger Körper, aus dessen weingeistiger Lösung sehr bald farblose, schön ausgebildete Prismen auskrystallisirten.

Das erhoffte Biacetyl-Derivat des Methylaurins, d. i. die Verbindung $C_{20}H_{14}O_3$, $(C_2H_3O)_2$ müsste enthalten:

C....... 70·93
H....... 5·42

statt dessen wurde gefunden:

C....... 69·00
H....... 5·42

Nun wurde eine Reinigung durch Umkrystallisen vorgenommen, wodurch in der That der Kohlenstoffgehalt bis auf 70·42% hinaufgerückt wurde, so dass ich die Existenz eines Biacetyl-Derivates bewiesen zu haben glaubte; aber ein neuerliches Umkrystallisiren brachte eine bedeutende Verminderung des Kohlen- und Wasserstoffgehaltes zu Stande. Die jüngste Fraction enthielt nämlich:

C.......	68·43	68·14
H	5·30	5·29

Das Methylaurin des Corallins zeigt demnach ein ganz ähnliches Verhalten, wie die isomere aus Fuchsin erhaltene Verbindung. Es wäre indess auch möglich, dass die erhoffte Verbindung wirklich gebildet wird, aber eine leicht zersetzbare Substanz darstellt, die das oftmalige Umkrystallisiren nicht verträgt.

E. Leukoproduct des Methylaurins ($C_{20}H_{18}O_3$).

Gräbe und Caro haben aus Leukorosolsäure ein Triacetylderivat ohne Schwierigkeit erhalten, indem sie erstere mit Essigsäureanhydrid oder Chloracetyl bei 130—150°C. behandelten.[1]

Ich habe das Leukoproduct des Methylaurins vorerst bei Zimmertemperatur in Essigsäureanhydrid gelöst und einige Zeit stehen gelassen. Durch Wasserzusatz trat keine Fällung irgend eines festen Körpers ein, es wurde daher diese Flüssigkeit über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum stehen gelassen, aus welcher sich beim Verdunsten Krystalle und gleich nachher harzartige Massen absetzten.

Die Krystalle hatten ganz das Aussehen des Leukaurins; indess, um sicher zu sein, wurden sie einer Analyse unterworfen, welche ergab:

		Berechnet für $C_{19}H_{16}O_3$
C	78·03	78·09
H	5·56	5·47

Das Auftreten von Leukaurin war kein vielversprechender Anfang, und deutete auf eine tief eingreifende Reaction. Der Versuch wurde hierauf abgeändert, das Leukoproduct mit Essigsäureanhydrid circa eine Viertelstunde gekocht, bis völlige Lösung eintrat. Durch Wasserzusatz schied sich sofort ein Harz aus, welches, mit Weingeist betropft, allsogleich zu einem krystallinischen Pulver zerfiel. Die weingeistige Lösung desselben schied grosse, spiessige Krystalle ab, welche, nochmals umkrystallisirt, folgende Zusammensetzung ergaben:

			Berechnet für	
			$C_{22}H_{21}O_6$	$C_{22}H_{20}O_6$
C....	69·16	69·25	69·29	69·47
H....	5·49	5·29	5·51	5·26

Diese Verbindung ist somit auch nicht die erwartete, deren Formel $C_{20}H_{15}O_3(C_2H_3O)_3$ verlangen würde:

C	72·22
H	5·56

[1] Liebig's Annalen. Bd. 179, p. 199.

sondern könnte als das Monacetylproduct eines Körpers betrachtet werden, dessen chemische Zusammensetzung einer der beiden Formeln $C_{20}H_{19}O_5$ oder $C_{20}H_{18}O_5$ entspräche.

Eine befriedigende Deutung dieses Processes lässt sich nicht geben, so lange die chemische Constitution des Methylaurins und seines Hydroproductes noch räthselhaft ist.

Schlussbemerkungen.

Ich gedenke demnächst die Einwirkung des Broms auf die Corallinbestandtheile zu studiren, denn diese ist gar nicht so einfach als es den Anschein hat, und dürfte so manche schätzbare Aufschlüsse ergeben.

Dale und Schorlemmer beschreiben ein Verfahren zur Darstellung von Tetrabromaurin und führen an, dass die gewöhnliche Methode der Bromirung zur Bildung verschiedener Producte Veranlassung gebe, welche einen viel höheren Bromgehalt enthalten, als das Tetrabromderivat. Das ist richtig und ich kann noch hinzufügen, dass es allem Anscheine der auftretende Bromwasserstoff ist, welcher diese Complication hervorbringt und Verbindungen mit dem Bromderivate einzugehen scheint, wie das Aurin mit Salzsäure.

Der Bromwasserstoff beschränkt sich jedoch nicht auf diese Rolle allein, sondern bewirkt auch noch die Bildung von Hydroproducten. Sehr complicirt ist die Wirkung des Broms auf das Methylaurin des Corallins, welches wie immer ein abweichendes Verhalten zeigt.

Eine weitere Aufgabe, die ich mir gestellt habe, ist das Studium des Verhaltens von Blausäure auf oxydirtes Aurin und Methylaurin. Die wichtigsten Aufschlüsse über die chemische Constitution des letzteren Körpers verspreche ich mir aber von der Einwirkung des Ammoniaks und von der Vornahme einer Spaltung.

Wenn nicht alle Anzeichen trügen, so dürfte die gegenwärtige Untersuchung des Corallins wieder einen neuen Körper zu Tage fördern, welcher sich durch eine tiefblaue Flächenfarbe

auszeichnet, mit Eisessig eine prachtvoll krystallisirte carminrothe Verbindung liefert und durch nascirenden Wasserstoff in gewöhnliches Leukaurin übergeht.

Mit der Untersuchung dieser räthselhaften Substanz bin ich für den Augenblick beschäftigt.

Schliesslich kann ich nicht unterlassen, meinem Assistenten Hrn. G. Renner für seine werkthätige Unterstützung in der Ausführung dieser Arbeiten meinen besten Dank zu sagen.

Laboratorium für chemische Technologie an der k. k. technischen Hochschule in Brünn.

Über vierfach berührende Kegelschnitte der Curven vierter Ordnung mit drei Doppelpunkten.

Von **Adolf Ameseder,**
ord. Hörer an der technischen Hochschule zu Wien.

(Mit 1 Tafel.)

Art. 1. In dem dritten Artikel der Abhandlung: „Über Curven vierter Ordnung mit drei Doppelpunkten“ [1] haben wir nachgewiesen, dass ein jeder der unendlich vielen Trägerkegelschnitte der Tangenten-Involutionen J, welche mit den ihnen projectivischen Strahlenbüscheln Δ die Curve vierter Ordnung mit drei Doppelpunkten erzeugen, diese Curve vierfach berühren.

Wir wollen nun zeigen, dass auch die Umkehrung des Satzes gilt:

„Jeder vierfach berührende Kegelschnitt der Curve vierter Ordnung mit drei Doppelpunkten kann als Trägerkegelschnitt dreier Tangenten-Involutionen betrachtet werden; deren jede mit dem ihr zugeordneten, projectivischen Strahlenbüschel die genannte Curve erzeugt.“

Jener Kegelschnitt K_3 (siehe die Figur), welcher von dem Scheine $P_3(\varphi)$ der Tangenten-Involution J_3 und dem Strahlenbüschel $\Delta_3(x)$ erzeugt wird, enthält, wie aus dem dritten Artikel der citirten Abhandlung hervorgeht, die vier Berührungspunkte des Trägerkegelschnittes T mit dem Erzeugnisse C_6^4 der Strahlengebilde.

Er kann auch zur Construction der Curve benützt werden, und zwar wird man die, auf einem Strahle x von Δ_3 liegenden

[1] Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. z. Wien. Jännerheft 1879.

Curvenpunkte erhalten, indem man den zweiten Schnittpunkt m_3 dieses Strahles mit K_3 bestimmt, diesen Punkt mit P_3 verbindet und in den Schnittpunkten 1 und 2 dieser Verbindungslinie φ mit T, die Tangenten x'_1, x''_1 an diesen Kegelschnitt legt. Sie sind die dem Strahle x entsprechenden Strahlen der Tangenten-Involution J_3 und daher ihre Schnitte mit x Curvenpunkte.

Daraus geht hervor, dass der Schnittpunkt m_3, der Polare δ_1 des Doppelpunktes Δ_1 bezüglich T_1, mit der Geraden $\overline{\Delta_1\Delta_3} \equiv p_2$ auch ein Punkt des Kegelschnittes K_3 ist, da diese Geraden entsprechende Strahlen der Büschel Δ_3 und P_3 sind.

Diese Bemerkung gestattet uns das folgende Problem zu lösen:

„Es ist die Verbindungslinie p_3 zweier Doppelpunkte und ein auf ihr liegender Doppelpunkt Δ_1, so wie ein die Curve C_6^4 in den vier Punkten d_1, d_2, d_3, d_4 berührender Kegelschnitt T gegeben; C_6^4 ist zu construiren.“

Man construire den zweiten Schnittpunkt m_3 (siehe die Fig.) der Polare δ_1 von Δ_1 bezüglich T, mit dem durch P_3 und die Punkte d_1, d_2, d_3, d_4 bestimmten Kegelschnitt K_3. Dieser Punkt mit Δ_1 verbunden, gibt jene Gerade, welche den aus Δ_1 an T gelegten Tangenten, diese als Strahlen der Involution J_3 betrachtet, entspricht. Der zweite Schnittpunkt der sprachlichen Geraden mit K_3 ist demnach der gesuchte Doppelpunkt Δ_3.

Die Polare δ_3 von Δ_3 bezüglich T, enthält die zwei weiteren Scheitel P_2 und P_1 des Kegelschnittsnetzes k.[1]

Der Punkt P_2 liegt auch auf der Polare δ_1 von Δ_1 bezüglich T, ist daher eindeutig bestimmt, während P_1 auf dem durch die Punkte d_1, d_2, d_3, d_4 und Δ_1 gehenden Kegelschnitt K_1 liegt. Einer der Schnittpunkte der Geraden δ_3 und des Kegelschnittes K_1, er sei mit m_1 bezeichnet, spielt für Δ_1 dieselbe Rolle, wie der Punkt m_3 für Δ_3. Dieser Punkt liegt aber auch auf der Geraden $\overline{\Delta_1\Delta_3}$, da diese als Strahl von Δ_1 betrachtet, der Geraden δ_3 im Büschel P_1 zugeordnet ist. Der Punkt ist also den Geraden p_2 und δ_3 gemeinschaftlich, und es lässt sich daher P_1 nach dem

[1] Siehe Art. 6 l. c.

Satze von **Pascal** als zweiter Schnittpunkt der Geraden δ_3 mit dem Kegelschnitte K_1 leicht eindeutig bestimmen.[1]

Der auf p_3 liegende Pol Δ_2 von $\overline{P_3P_1}$ bezüglich T, ist der dritte Doppelpunkt der Curve C_6^4.

Wir sehen nun, dass die Beziehung zwischen den Punkten Δ_1, Δ_2, Δ_3, P_1, P_2, P_3 und dem Kegelschnitte T mit seinen vier Berührungspunkten d_1, d_2, d_3, d_4 dieselbe ist wie jene, welche zwischen den Doppelpunkten (Δ), den Scheiteln (P) des Kegelschnittsnetzes k und dem Trägerkegelschnitt T, mit seinen vier Berührungspunkten besteht. Dass demnach T als Trägerkegelschnitt einer Curve C_6^4 betrachtet werden kann, welche ihn in den vier Punkten d_1, d_2, d_3, d_4 berührt und die Punkte Δ_1, Δ_2, Δ_3 zu Doppelpunkten hat.

Dass dem wirklich so ist, lässt sich folgend nachweisen:

Man verbinde die Punkte P_3 und Δ_3 mit den Punkten d_1, d_2, d_3, d_4, so erhält man, da alle sechs Punkte auf dem Kegelschnitte k_3 liegen, zwei projectivische Strahlenbüschel, und es wird auch die Tangenten-Involution J_3, welche aus den in den Punkten d_1, d_2, d_3, d_4 an T gelegten Tangenten besteht, projectivisch sein mit dem Strahlenbüschel Δ_3.

Die Schnittpunkte entsprechender Strahlen der Gebilde Δ_3 und J_3 sind demnach Curvenpunkte, woraus folgt, dass die durch Δ_3 und J_3 erzeugte Curve C_6^4 den Punkt Δ_3 zu einem Doppelpunkt hat und den Kegelschnitt T in den vier Punkten d_1, d_2, d_3 d_4 berührt. (Art. 3 l. c.) Sie hat aber auch Δ_1 (und aus demselben Grunde Δ_2) zum Doppelpunkt, weil die in den Schnittpunkten 1 und 2 der Geraden $\delta_1 \equiv \overline{P_3P_2}$ mit T, an diesen Kegelschnitt gelegten Tangenten sich in dem auf p_3 liegenden Punkte Δ_1 schneiden, durch welchen auch der, den Tangenten entsprechende, d. h. sich mit δ_1 in dem Punkte m_3 von k_3 schneidende Strahl p_2 von Δ_3 hindurchgeht.[2]

Geht man nun von dem Punktepaar $\Delta_1 P_1$ aus, d. h. verbindet man diese Punkte mit den Punkten d_1, d_2, d_3, d_4, so erhält

---

[1] Um dies einzusehen, braucht man nur Δ_3, P_3, δ_3 mit Δ_1, P_1, δ_1 zu vertauschen.

[2] Wir haben Δ_3 eben dadurch erhalten, dass wir δ_1 als Polare von Δ_1 bestimmten und den zweiten Schnittpunkt der Geraden $\overline{\Delta_1 m_3}$ mit k_3 construirten.

man zwei projectivische Strahlenbüschel Δ_1, P_1, da die genannten sechs Punkte auf dem Kegelschnitt k_1 liegen. Die durch P_1 auf T bestimmte Tangenten-Involution J_1 erzeugt mit Δ_1 eine Curve $C_6^{4\prime}$, welche Δ_1, Δ_2, Δ_3 zu Doppelpunkten hat und T in den Punkten d_1, d_2, d_3, d_4 berührt, also identisch mit der von Δ_3 und J_3 erzeugten Curve C_6^4 ist. Da dasselbe für Δ_2 und P_2 gilt, ist der aufgestellte Satz nachgewiesen.

Es ist noch zu bemerken, dass zwischen den Punkten Δ_3, P_3, d_1, d_2, d_3, d_4, m_3 und m'_3 (dasselbe gilt für die Punktsysteme Δ_1, P_1, d_1, d_2, d_3, d_4 m_1, m'_1 und Δ_2, P, d_1, d_2, d_3, d_4, m_2, m_2') ein eigenthümliches Lagenverhältniss besteht. Der Punkt m_3 ist der Schnittpunkt der Geraden δ_1 und p_2, m_3' der Schnitt der Geraden δ_2 und p_1; beide Punkte liegen mit den Punkten d_1, d_2, d_3, d_4 und Δ_3, P_3, welche letztere die Schnitte der Geraden p_1, p_2 und δ_1, δ_2 sind auf demselben Kegelschnitte k_3. Ferner sind die vier Schnittpunkte der Polaren δ_3 von Δ_3 bezüglich T, mit den zwei nicht durch Δ_3 gehenden Kegelschnitten k_1, k_2, die Punkte m_1, P_2, m'_2, P_1; während p_3, die Polare des Punktes P_3, die genannten Kegelschnitte in den Punkten Δ_1, m_2, Δ_2, m'_1 schneidet. Von diesen vier Punktepaaren liegen Δ_1, m_1 und Δ_2, m_2 auf durch Δ_3 gehenden Geraden, während $\overline{m_2P_2}$ und $\overline{m_1'P_1}$ durch P_3 gehen; je zwei der Geraden, so $\overline{m_2P_2}$ und $\overline{\Delta_1 m_1}$ schneiden sich in einem Punkte m_3, welcher auf k_3 liegt, etc.

Art. 2. Für die rationalen Curven vierter Ordnung mit einem, beziehungsweise zwei und drei Rückkehrpunkten (siehe Art. 12, l. c.) ergeben sich folgende Sätze als specielle Fälle des bewiesenen Satzes:

„Jeder durch den Rückkehrpunkt der Curve C_5^4 gehende, dieselbe dreifach berührende Kegelschnitt, kann als Trägerkegelschnitt dreier Tangenten-Involutionen betrachtet werden, deren jede mit dem ihr zugeordneten projectivischen Strahlenbüschel die genannte Curve erzeugt.“

„Jeder durch die zwei Rückkehrpunkte der Curve C_4^4 gehende, dieselbe doppelt berührende Kegelschnitt, kann als Trägerkegelschnitt dreier Tangenten-Involutionen betrachtet werden, etc.“

„Jeder durch die drei Rückkehrpunkte der Curve C_3^4 gehende, dieselbe einfach berührende Kegelschnitt, kann als Trägerkegelschnitt dreier Tangenten-Involutionen betrachtet werden, etc.“

Art. 3. Viele Sätze und Aufgaben, welche in der citirten Abhandlung und in dem Aufsatze: „Über rationale Curven vierter Ordnung, deren Doppelpunktstangenten zum Theil oder ganz Inflexionstangenten übergehen“ (Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. vom 20. März 1879), aufgestellt und bewiesen wurden, gewinnen durch die obigen Sätze an Allgemeinheit, indem alle Eigenschaften der Trägerkegelschnitte nun allgemein allen C_6^4 vierfach berührenden Kegelschnitten zukommen.

Insbesondere sind folgende Verallgemeinerungen zu erwähnen:

„Das Doppelverhältniss eines jeden Strahlenbüschels, welches aus den zwei in einem Doppelpunkt Δ sich treffenden Seiten des Doppelpunktsdreieckes und den zwei, aus dem Punkte Δ an irgend einem vierfach berührenden Kegelschnitt der Curve C_6^4 gelegten Tangenten besteht, ist constant, und zwar gleich dem Doppelverhältniss jenes Büschels, welches durch dieselben zwei Seiten des Doppelpunktsdreieckes und die Doppelpunktstangenten der Curve in Δ gebildet wird.“ (I. A. Art. 5. l. c.)

„Die den Geraden G der Ebene der Curve C_6^4 bezüglich eines vierfach berührenden Kegelschnittes nach Art des Art. I zugeordneten Kegelschnitte k bilden ein Kegelschnittsnetz, dessen drei feste Scheitel die Pole der Seiten des Doppelpunktsdreieckes sind,“ etc. (I. A. Art. 6 l. c.)

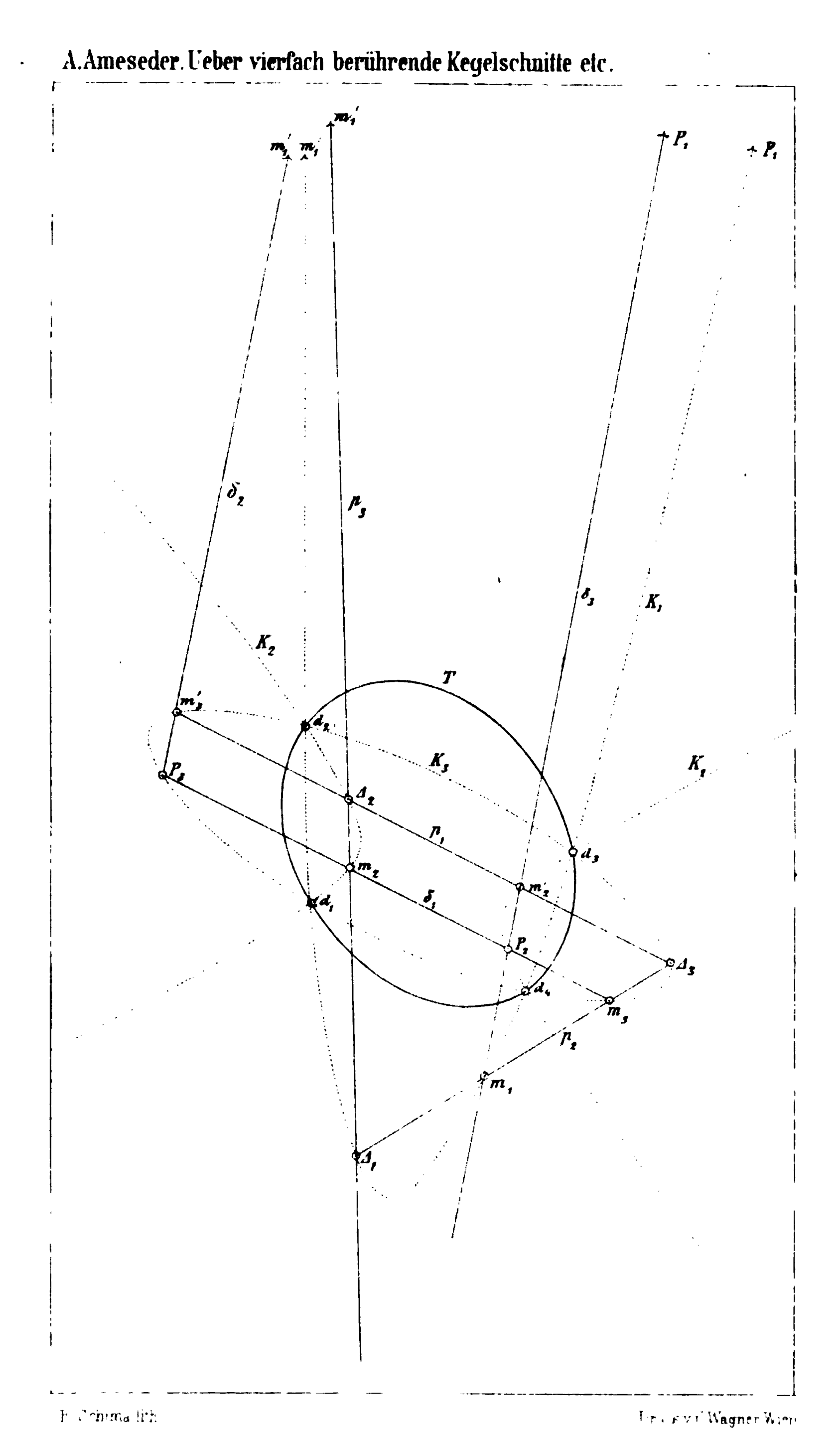
„Ein eigentlicher Doppelpunkt der Curve C_6^4 liegt ausserhalb, ein isolirter innerhalb aller die Curve vierfach berührenden Kegelschnitte.“ (I. A. Art. 10. l. c.)

„Berührt eine Seite des Doppelpunktsdreieckes $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$ der behandelten Curve C^4 irgend einen dieselbe vierfach berührenden Kegelschnitt, so zerfällt C^4 in diese Gerade und eine Curve dritter Ordnung vierter Classe, welche den dieser Seite gegenüber liegenden Eckpunkt des Dreieckes $\Delta_1 \Delta_2 \Delta_3$ zum Doppelpunkt hat und den genannten Kegelschnitt dreifach berührt.“

„Berühren zwei Seiten $\overline{\Delta_1 \Delta_2}$ und $\overline{\Delta_1 \Delta_3}$. des Doppelpunktsdreieckes Δ_1 Δ_2 Δ_3 der Curve C^4, irgend einen vierfach berührenden Kegelschnitt T der Curve, so besteht die Curve C^4 aus diesen zwei Geraden und einem Kegelschnitt, welcher durch Δ_2 und Δ_3 geht und T doppelt berührt.“ (I. A. Art. 11. l. c.) etc.

„Ist ein Doppelpunkt einer rationalen Curve vierter Ordnung, der Pol der gegenüber liegenden Seite des Doppelpunktsdreieckes, bezüglich irgend eines die Curve vierfach berührenden Kegelschnittes; so sind die Tangenten desselben Inflexionstangenten.“ (II. A. Art. 1. Über rat. Curven viert. Ordn. d. Doppelpunktstg. etc.)

„Ist das Doppelpunktsdreieck einer rationalen Curve vierter Ordnung, bezüglich irgend eines dieselbe vierfach berührenden Kegelschnittes sich selbst conjugirt, so sind die Doppelpunktstangenten Inflexionstangenten und ein Doppelpunkt ist ein isolirter.“ (Art. 4. l. c.)



m_1'
m_3'
m_1
P_1
P_1
δ_2
p_3
δ_3
K_1
K_2
T
m_3'
d_2
K_3
K_1
P_3
Δ_2
p_1
d_3
m_2
m_2'
d_1
δ_1
P_2
Δ_3
d_4
m_3
p_2
m_1
Δ_1

XVII. SITZUNG VOM 10. JULI 1879.

Herr Dr. Fitzinger übernimmt als Alterspräsident den Vorsitz.

Das k. k. Ministerium des Innern übermittelt die von der oberösterreichischen Statthalterei eingesendeten graphischen Darstellungen der Eisbildung an der Donau zu Aschbach, Linz und Grein im Winter 1878—79.

Herr Prof. Dr. Ant. Frič in Prag übermittelt zehn Pflichtexemplare des eben erschienenen ersten Heftes des I. Bandes seines mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften herausgegebenen Werkes: „Fauna der Gaskohle und der Kalksteine der Permformation Böhmens.“

Als neu erschienene Publicationen werden mit Begleitschreiben ihrer Verfasser für die akademische Bibliothek folgende Druckschriften übermittelt:

1. „Vom Ursprunge der Quellen“ und
2. „Die Wasser-Calamität von Dux und Teplitz“, beide vom Herrn Sanitätsrath Dr. Alois Nowak in Prag.
3. „Die Niederschlagsverhältnisse im Flussgebiete der Theiss,“ vom Ingenieur Jos. Riedel in Wien.

Das w. M. Herr Hofrath Billroth übersendet eine Abhandlung des Herrn Prof. A. Frisch in Wien: „Über das Verhalten der Milzbrandbacillen gegen extrem niedere Temperaturen.“

Das c. M. Herr Prof. Stricker übersendet eine Abhandlung: „Untersuchungen über die mechanischen Leistungen der acinösen Drüsen“, welche er im Vereine mit dem Assistenten Herrn Dr. A. Spina ausgeführt hat.

Herr Prof. Stricker übersendet ferner eine im Vereine mit Herrn Dr. Ludwig Unger ausgeführte Abhandlung: „Untersuchungen über den Bau der Grosshirnrinde.“

Das c. M. Herr Prof. J. Wiesner übersendet eine von Herrn Hans Molisch im pflanzenphysiologischen Institute der Wiener Universität ausgeführte Arbeit, betitelt: „Vergleichende Anatomie des Holzes der Ebenaceen und ihrer Verwandten.“

Das c. M. Herr Prof. E. Ludwig übersendet eine in seinem Laboratorium von Herrn Dr. A. Jarisch, Assistenten an der dermatologischen Klinik in Wien ausgeführte Arbeit, betitelt: „Chemische Studien über Pemphigus.“

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über das Glycyrrhizin“, II. Abhandlung von Herrn Prof. Dr. J. Habermann an der technischen Hochschule in Brünn.
2. „Über einige Derivate des Dimethylhydrochinons“, von Herrn K. Kariot in Brünn.

Das w. M. Herr Hofrath G. Tschermak spricht über den Bau solcher Krystalle, die aus vielen Individuen von geringem Symmetriegrade bestehend, äusserlich die Formen höherer Symmetriegrade nachahmen und legt zwei Schriften vor, welche sich auf diesen Gegenstand beziehen.

Die eine, welche von Herrn Prof. J. Rumpf in Graz eingesandt wurde, führt den Titel: „Über den Krystallbau des Apophyllits“.

Die zweite Schrift behandelt eine im Institute des Herrn Hofrathes Tschermak ausgeführte Arbeit unter dem Titel: „Über die Zwillingsbildung und die optischen Eigenschaften des Chabasits“ von Herrn Friedrich Becke.

Das c. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht vier Arbeiten, deren drei in seinem Laboratorium von den Herren Dr. Kachler und Dr. Spitzer, ferner Dr. Skraup gemacht wurden, während die vierte von Herrn Heinrich Goldschmidt in Prof. v. Pebal's Laboratorium zu Graz ausgeführt worden ist.

1. J. Kachler und F. V. Spitzer: „Über das Camphen des Borneols und des Camphers“.
2. Zd. H. Skraup: „Über das Homocinchonidin.“
3. Zd. H. Skraup: „Über das Chinin.“
4. Heinrich Goldschmidt: „Über Gay Lussac's Unterchlorsalpetersäure.“

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Académie de Medecine: Bulletin. 43. Anné 2me série. Tome VIII. Nr. 26. Paris, 1879; 8°.

Annales des Mines. VIIe séric. Tome XV. 2e livraison de 1878. Paris, 1879; 8°.

Archivio per le Scienze mediche Vol. III. fascicolo 3°. Torino, 1879; 8°.

Astronomische Nachrichten. Band XCV; 9 & 10. Nrs. 2265—2266. Kiel, 1879; 4°.

Berlin, Friedrich-Wilhelms-Universität: Druckschriften pro 1878 1879. 9 Stücke 4°.

Central-Station, kön. meteorologische im Königreich Baiern Beobachtungen. Jahrgang I. 1879. Heft 1. München; 4°. — Übersicht der Witterungsverhältnisse im Königreiche Baiern während des April und Mai 1879. folio. — Anleitung für die Aufzeichnungen über Gewitter. 8°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Tome LXXXVIII, Nr. 25. Paris, 1878; 4°.

Fritsch, Anton Dr.: Fauna der Gaskohle und der Kalksteine der Permformation Böhmens. Bd. I, Heft 1. Prag, 1879; fol.

Gesellschaft, Deutsche geologische: Zeitschrift. XXXI. Band, 1. Heft Januar bis März 1879. Berlin, 1879; 8°. — Register zum XXI. bis XXX. Bande.

— k. k. geographische in Wien: Mittheilungen. Band XXII. (N. F. XII.) Nr. 6, 7, 8 & 9. Wien; 1879; 4°.

— österreichische für Meteorologie: Zeitschrift. XIV. Band. Juli-Heft 1879. Wien; 4°.

Gewerbe-Verein, n.-ö.: Wochenschrift. XL. Jahrg. Nr. 27. Wien, 1879; 4°.

Goehlert, Vinc. Dr.: Die Zwillinge. Ein Beitrag zur Physiologie des Menschen. Berlin, 1879; 8°.

Ingenieur- und Architekten-Verein, österr.: Wochenschrift. IV. Jahrgang, Nr. 27. Wien, 1878; 4°.

Journal für praktische Chemie, von H. Kolbe. N. F. Bd. XIX. 8., 9. u. 10. Heft. Leipzig, 1879; 8°.

Mocenigo, Gio: Gli Automotori. Bassano, 1879; 8°.

Nature. Vol. XX. Nr. 505. London, 1879; 4°.

Nowak, Alois, F. P. Dr.; Vom Ursprung der Quellen. Neun Vorträge. Prag, 1879; 8°. — Die Wasser-Calamität von Dux und Teplitz. Prag, 1879; 8°.

Observatoire de Moscou: Annales. Volume V. 2. Livraison. Moscou. 1879; 4°.

— royal de Bruxelles. Nouvelle Série: Annales astronomiques. Tome I & II. Bruxelles, 1878—9; 4°. — Annuaire. 1878, 45e année. Bruxelles, 1877; 12°. — 1879, 46e année. Bruxelles, 1878; 12°. — Catalogue des Ouvrages d'Astronomie et de Météorologie. Bruxelles, 1878; 8°. — Recherches sur les couleurs des Étoides doubles; par M. L. Niesten. Bruxelles, 1879; 8°.

Raspail, Xavier: Monographie du Rossignol. Paris, 1878: 8°.

„Revue politique et littéraire" et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger." IXe Année, 2e Série, Nr. 1. Paris, 1879; 4°.

Riedel, Josef: Die Niederschlags-Verhältnisse im Flussgebiete der Theiss. Wien, 1879; 8°.

Siragusa, F. P. C.: La Clorofilla. Palermo, 1878; 8°.

Sociedad cientifica argentina: Anales. Mayo de 1879. — Entrega V. Tomo VII. Buenos Aires, 1879; 4°.

Society, the Linnean of New South Wales: Proceedings. Vol. III. Parts the second and third. Sidney, 1878/9; 8°.

Tübingen, Universität: Akademische Schriften pro 1876—77. 21 Stücke 4° & 8°.

— Universität: Akademische Schriften pro 1878. 24. Stücke 4° & 8°.

Verein, militär-wissenschaftlicher: Organ. XVIII. Band. Separatbeilage zum 4. & 5. Hefte. 1879. Wien; 8°.

Wiener medizinische Wochenschrift. XXIX. Jahrgang. Nr. 27.

Über das Camphen des Borneols und des Camphers.

Von **J. Kachler** und **F. V. Spitzer.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. A. Lieben.)

In früheren Arbeiten haben wir unabhängig von einander, der Eine von Borneolchlorid $C_{10}H_{17}Cl$,[1] der Andere vom Campherdichlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$[2] ausgehend, Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ erhalten und näher beschrieben. Dieselben zeigten bis auf eine Differenz von einigen Graden im Schmelzpunkte in ihren Eigenschaften eine auffallende Übereinstimmung. Nachdem in der ersteren Arbeit nachgewiesen wurde, dass das natürliche und das aus Campher gewonnene Borneol, sowie die entsprechenden Chloride identisch seien, erschien a priori die Identität der beiden aus verschiedenen Campherderivaten erhaltenen Camphene wahrscheinlich. Der Kern $C_{10}H_{16}$ konnte in beiden Fällen derselbe bleiben und aus $C_{10}H_{17}Cl$ durch Austritt von HCl, aus $C_{10}H_{16}Cl_2$ durch Entziehung des Chlors entstanden gedacht werden. Gerade die Frage, ob der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ als eigentlicher Grundkern der Körper aus der Camphergruppe zu betrachten sei, liess in theoretischer Beziehung einen experimentellen Beweis der Identität der Camphene oder deren Beziehung zu einander wichtig erscheinen. Um diese Frage in präciser Weise lösen zu können, haben wir uns gemeinschaftlich das Studium dieser Camphene zum Ziel gesetzt, wobei die mit beiden vorgenommenen Reactionen stets unter gleichen Bedingungen ausgeführt wurden.

---

[1] Kachler: Über Borneocampher. Sitzb. d. kais. Akad. d. Wissenschaften, II. Abth. Juliheft 1878. Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. 197, S. 86.

[2] Spitzer: Über ein vom Campher derivirendes Camphen und die Synthese seiner Homologen. Sitzb. d. kais. Akad. d. Wissenschaften, II. Abth. Juliheft 1878. Ann. d. Ch. u. Ph., Bd. 197, S. 126.

Camphen aus Borneolchlorid.

In der bereits erwähnten Abhandlung wurde angeführt, dass das Borneolchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ durch gelindes Erwärmen mit Wasser sich leicht zerlegt in Salzsäure und eine wie Paraffin aussehende Substanz, aus der durch Destillation das Borneocamphen erhalten werden konnte.[1] Diese Operation wurde seitdem mehrmals wiederholt und dabei immer dieselben Resultate erhalten. Wird das Rohproduct vor der Destillation stark gepresst, so liefert die erste, zugleich die Hauptmenge bildende Fraction des Destillates reines Camphen, das bei 51—52° C. (uncorr.) schmilzt und bei 160—161° C. siedet. Es war nicht möglich, diese Eigenschaften durch Pressen oder Umkrystallisiren zu verändern. (Riban[2] gibt für Borneocamphen an, dass es bei 157° siedet und bei 47° C. schmilzt.) Die höheren Fractionen des Camphens besitzen einen höheren Schmelzpunkt, sind sauerstoff- und auch etwas chlorhältig. Bereits früher wurde die Vermuthung ausgesprochen, der höhere Schmelzpunkt und der Sauerstoffgehalt möge von beigemengtem Borneol herrühren.

Um dies zu beweisen, wurde eine grössere Menge solcher Antheile des Camphens in einem geeigneten Gefässe im Ölbade bei 120° C. mit metallischem Natrium behandelt. Hiedurch sollte ein doppelter Zweck erreicht werden. Einerseits musste sich das Borneol in Borneolnatrium verwandeln und anderseits das Chlor entfernt werden. Das Natrium verschwand ziemlich rasch unter geringer Gasentwicklung, wobei sich salzartige Krusten abschieden. Sobald das in kleinen Portionen zugefügte Metall unverändert blieb, wurde trockene Kohlensäure eingeleitet, um

---

[1] Bezüglich einer Prioritätsreclamation des H. Riban (Bull. soc. XXXI, 57; Berl. Ber. 1879, 673) sei erwähnt, dass meine vorläufige, wenige Zeilen lange Notiz in den Berl. Ber. (1878, 460) hauptsächlich den Zweck hatte, darauf hinzuweisen, dass das Borneolchlorid mit Wasser erwärmt beinahe glatt Borneocamphen liefert und dass dieses möglicherweise mit dem Camphen aus Campherdichlorid identisch sei. In meiner kurz darauf veröffentlichten, ausführlichen Abhandlung, sind die Versuche des Herrn Riban angeführt.

Kachler.

[2] Compt. rend. 80, 1381.

das entstandene Borneolnatrium in borneolkohlensaures Natrium zu verwandeln. Beim darauffolgenden Behandeln mit Wasser sollte nebst Chlornatrium das borneolkohlensaure Natrium in Lösung gehen und dadurch aus dem Camphen entfernt werden. In der That hatten sich aus der filtrirten wässerigen Lösung nach etwa 24 Stunden farblose Blättchen abgeschieden, die nach dem Trocknen und Sublimiren einen intensiven Borneolgeruch zeigten und bei 180° C. schmolzen. Die erhaltene Menge war zwar zu einer Analyse nicht ausreichend, jedoch lässt die Art der Darstellung dieser Substanz keinen Zweifel an der Identität mit Borneol zu.

Das nach der Behandlung mit Natrium und Kohlensäure als in Wasser unlöslich zurückbleibende Camphen wurde mit Chlorcalcium getrocknet, hierauf gepresst und destillirt. Bei 161—163° C. ging ein bei 58° C. schmelzendes Product über, während das bei 163—168° C. übergehende bei 62° schmolz. Der höhere siedende Rückstand wurde mit Äther aufgenommen und nachdem letzterer wieder abgedunstet war, abgepresst und hierauf sublimirt. Nach zweimaliger Sublimation erhielt man eine weisse, spröde Krystallmasse, die dem Borneol vollkommen glich und deren Schmelzpunkt bei 182° C. gefunden wurde. Eine damit vorgenommene Analyse ergab Folgendes:

0·2623 Grm. Substanz lieferten 0·7480 Grm. CO_2 und 0·2731 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O$	Gefunden
C...77·92 %	C...77·78 %
H...11·69 „	H ..11·57 „

Damit ist nachgewiesen, dass diese Substanz Borneol ist, dessen Schmelzpunkt dadurch gedrückt erscheint, dass ihm eine nicht leicht entfernbare Spur Camphen anhaftet. — Bei der Zerlegung des Borneolchlorids mit Wasser entsteht demnach neben Camphen immer eine geringe Menge Borneol. Wir kommen auf diesen Gegenstand noch im Verlaufe der Abhandlung zurück.

Einwirkung von Salzsäure auf Camphen aus Borneolchlorid.

Schon früher haben Riban und der Eine von uns angegeben, dass das Borneocamphen leicht Salzsäure addire. Wir haben

gefunden, dass diese Reaction den besten Massstab für die Reinheit des Camphens abgibt. Wird dasselbe in absolutem Äther gelöst, mit trockener Salzsäure gesättigt und hierauf einige Tage stehen gelassen, so erhält man nach dem Abdunsten der farblosen Lösung einen weissen, krystallinischen Rückstand, der in seinen Eigenschaften mit dem Borneolchlorid übereinstimmt. Die frisch bereitete Substanz schmilzt bei 156—157° C. und bewirkt in einer Essigsätherlösung (1 Molekül in Grammen auf 1 Liter) bei einer Röhrenlänge von 201·7 Mm. eine Ablenkung der Polarisationsebene um 6·1 Grade nach links.

I. 0·2289 Grm. Chlorhydrat gaben 0·1875 Grm. Chlorsilber.

II. 0·1818 „ „ „ 0·1500 „ „

Berechnet für $C_{10}H_{17}Cl$	Gefunden I	Gefunden II
Cl...20·58 %	Cl..20·27	20·39 %

Dieses Camphenchlorhydrat liefert beim Erwärmen mit viel Wasser das ursprüngliche Camphen neben Salzsäure und einer geringen Menge Borneol.

Die Analyse der ersten Fraction des regenerirten Camphens lieferte Folgendes:

0·1915 Grm. Substanz gaben 0.6179 Grm. CO_2 und 0·2085 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}$	Gefunden
C...88·23 %	C...88·00 %
H..11·77 „	H..12·09 „

Bezüglich der Reindarstellung des Camphens sei noch erwähnt, dass es nothwendig ist, dasselbe durch Destillation aus dem Rohproduct auszuscheiden. Wird dieses zur Entfernung des Sauerstoffs und des Chlors direct mit Natrium auf die angegebene Weise behandelt und hierauf erst destillirt, so erhält man zwar einen Kohlenwasserstoff, derselbe schmilzt jedoch bei 60—61° C.

Die ätherische Lösung, mit Salzsäure behandelt, nimmt eine bräunliche Färbung an, und das daraus gewonnene krystallinische Product weist einen Chlorgehalt von 17·93% statt der für $C_{10}H_{16}HCl$ berechneten Menge von 20·58% Cl. — Es war trotz mehrmaligen

Behandelns mit Salzsäure nicht möglich, einen wesentlich höheren Chlorgehalt zu erzielen und musste daher gefolgert werden, dass dieses Camphen eine Substanz enthalte, der die Eigenschaft, Salzsäure zu addiren, abgeht. Diese Beimengung könnte das sogenannte Hydrocamphen sein, welches nach Montgolfier[1] bei 120° schmelzen soll.

Einwirkung von Salzsäure auf Camphen aus Campherdichlorid.

Das aus Campherdichlorid mit Natrium erhaltene, bei 57 bis 58° C. schmelzende Camphen[2] wurde in der anfangs citirten Abhandlung ausführlich beschrieben und darin bereits erwähnt, dass es mit Salzsäure ein über 150° schmelzendes Additionsproduct liefert, welches mit Wasser erwärmt wieder Camphen zurückbildet.

Es handelte sich darum, die Salzsäureverbindung genauer zu studiren. — Zunächst wurden 5—6 Grm. Camphen in absolutem Äther gelöst, und die mittelst Eiswasser gekühlte Lösung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Nach 48stündigem Stehen im

[1] Compt. rend. 86, 840; Chem. Centralbl. 1879, 52.

[2] In meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand (Berl. Ber. 1877, 1034) wurde die Darstellungsweise des Camphens aus dem nach Pfaundler erhaltenen Campherchlorid genau beschrieben. Kurz darauf (Compt. rend. 85, 286; Chem. Centralbl. 1877, 628) zeigte auch Herr de Montgolfier an, dass es ihm gelungen sei, Camphen aus dem Campherchlorid zu erhalten, und behauptete zugleich, dass letzteres ein Campherdichlorid sei, ohne jedoch dessen Eigenschaften anzugeben. Einige Monate später (Berl. Ber. 1878, 363) habe ich die Existenz eines neuen bei 155° schmelzenden reinen Campherdichlorids $C_{10}H_{16}Cl_2$ festgestellt. Weiterhin (Sitzb. d. kais. Akad. d. Wissenschaften, II. Abth., Juliheft 1878; Berl. Ber. 1878, 1815) wurde gezeigt, dass das nach Pfaundler erhaltene Campherchlorid, sowie das aus diesem dargestellte Camphen Gemenge seien und zugleich das aus dem reinen bei 155° schmelzenden Campherdichlorid erhaltene Camphen beschrieben. — Es möge dies hier nur desshalb erwähnt werden, weil Herr de Montgolfier vor Kurzem im Verlaufe einer längeren Abhandlung in den Annales d. Chim. Phys. [5] 14, 5 seine obige Arbeit, ohne neue Resultate anzugeben, unter dem Titel „Sur un nouveau mode de transformation du camphre en camphène" veröffentlicht, ohne meine Arbeiten, wenigstens so weit ihm dieselben bereits vorliegen mussten, überhaupt zu berücksichtigen.

Spitzer.

zugeschmolzenen Rohre hatte die Flüssigkeit eine bräunliche Farbe angenommen und hinterliess nach dem Abdunsten des Äthers bei gewöhnlicher Temperatur und Pressen des Rückstandes zwischen Leinwand und Papier, eine weisse krystallinische Masse. Dieselbe zeigte bei der Analyse einen für die Formel $C_{10}H_{16}HCl$ zu niedrigen Chlorgehalt. Bei Producten aus Camphen von verschiedenen Bereitungen herrührend, wechselte der Chlorgehalt von 17 bis 19·5%, während der Formel $C_{10}H_{16}HCl$ 20·58% Cl entsprechen. Wir glaubten, diesen Umstand entweder dadurch erklären zu können, dass das Camphen in Folge zu kurzer Dauer der Einwirkung nicht vollständig Salzsäure addirt hatte, oder dass das bereits gebildete Additionsproduct beim Verdunsten des Äthers, durch die Einwirkung der Feuchtigkeit zerlegt wurde. Um die angedeuteten Eventualitäten zu vermeiden, wurde die ätherische Lösung nach dem Sättigen mit Salzsäure durch acht Tage im zugeschmolzenen Rohre stehen gelassen, der Äther hierauf durch einen trockenen Salzsäurestrom verjagt und schliesslich über das so zur Trockene gebrachte Product, zur Verdrängung der Salzsäure trockene Luft geleitet. Es zeigte sich jedoch, dass diese Operation nur von geringem Einflusse war.

Die beobachtete Differenz im Chlorgehalte musste demnach entweder von einem Sauerstoffgehalt des Camphens herrühren, oder dasselbe enthielt auch hier einen Kohlenwasserstoff beigemengt, dem die Fähigkeit, Salzsäure zu addiren, abgeht. — Um diese Frage experimentell entscheiden zu können, wurde die Salzsäureverbindung von Neuem dargestellt und alle Sorgfalt auf ein sauerstofffreies Ausgangsmaterial verwandt. — Das zur Darstellung des Camphens dienende Campherdichlorid (Schmelzpunkt des Rohproductes 153° C.) ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

Für $C_{10}H_{16}Cl_2$ berechnet	Gefunden[1]
C...57·97%	C...57·61%
H .. 7·74 „	H .. 7·49 „
Cl ..34·29 „	Cl..34·12 „

[1] 0·2940 Grm. Substanz (Rohproduct) lieferten bei der Verbrennung 0·6210 Grm. CO_2 und 0·1983 Grm. H_2O; 0·3097 Grm. ergaben 0·4272 Grm. AgCl.

Das daraus gewonnene Camphen schmolz bei 57—58° und zeigte folgende Zusammensetzung:

Für $C_{10}H_{16}$ berechnet	Gefunden [1]
C...88·23 %	C...87·98 %
H ..11·77 „	H ..12·26 „

Dieses durch die Analyse als sauerstofffrei anerkannte Camphen lieferte mit Salzsäure ein gegen 145° C. schmelzendes, Product, welches bei der Analyse folgenden Chlorgehalt zeigte:

I. 0·2398 Grm. Substanz gaben 0·1684 Grm. AgCl.

II. 0·2462 „ „ „ 0·1729 „ „

Berechnet für $C_{10}H_{16}HCl$	Gefunden I	Gefunden II
Cl...20·58 %	Cl..17·35	17·37 %

Nachdem die Ausgangskörper sauerstofffrei waren, so ist aus diesen Zahlen zu ersehen, dass dem Additionsproduct ein Kohlenwasserstoff beigemengt ist, dem die Fähigkeit abgeht, Salzsäure zu addiren. Es treten auch hier die Verhältnisse auf, welche bei dem Camphen aus Borneolchlorid bereits beobachtet wurden, wenn dasselbe mit Natrium behandelt war. Am nächsten liegt der Gedanke, dass dem Camphen von der Bereitungsweise her, Hydrocamphen $C_{10}H_{18}$ anhaftet. Das Campherdichlorid besitzt nämlich die Eigenschaft, Salzsäure abzuspalten und es ist sogar wahrscheinlich, dass dies auch bei der Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung eintritt. Der dabei freiwerdende Wasserstoff könnte sich dann zum Camphen unter Bildung von $C_{10}H_{18}$ addiren. — Durch die Analyse des Camphens ist eine solche Beimengung nicht leicht nachweisbar, denn berechnet man z. B. aus der Differenz des oben gefundenen und theoretisch berechneten Chlorgehaltes des Salzsäureadditionsproductes den Gehalt an Hydrocamphen (in diesem Falle 15·5 %), so ergibt sich daraus nur ein Einfluss von circa — 0·2 % für den Kohlenstoff und circa + 0·2 % für den Wasserstoff.

---

[1] 0·2606 Grm. Camphen gaben beim Verbrennen 0·8407 Grm. CO_2 und 0·2875 Grm. H_2O.

Es handelte sich nun darum, das Salzsäureadditionsproduct von dieser Beimengung zu befreien. Man durfte wohl erwarten, durch Umkrystallisiren von grösseren Mengen die reine Verbindung $C_{10}H_{16}HCl$ gewinnen zu können. Zu diesem Zwecke wurden 45 Grm. Additionsproduct durch Umkrystallisiren aus Äther-Alkohol in fünf Fractionen getheilt; da jedoch ausgeführte Chlorbestimmungen ergaben, dass die Trennung auf diese Weise nur langsam vorschreitet, so wurde versucht, die Substanz aus möglichst wenig Alkohol bei gelinder Erwärmung fractionirt umzukrystallisiren. Diese Operation wurde 5—6-mal systematisch durchgeführt und dabei die Krystalle durch Absaugen und Waschen mit Alkohol von der Mutterlauge sorgfältig befreit. Um das durch die fortgesetzte Einwirkung von Alkohol bei schwacher Erwärmung möglicherweise zurückgebildete Camphen wieder in Chlorhydrat zu verwandeln, wurden die krystallinischen Producte in ätherischer Lösung wieder mit Salzsäure gesättigt und nach zweitägigem Stehen zur Trockene gebracht und gepresst.

Die so gewonnene erste Fraction ergab folgendes analytisches Resultat:

0·1875 Grm. lieferten 0·1534 Grm. AgCl.

Für $C_{10}H_{16}HCl$ berechnet	Gefunden
Cl...20·58 %	Cl..20·24 %.

Durch fortgesetztes Umkrystallisiren und nachheriges Sättigen mit Salzsäure konnte selbst noch aus der dritten Fraction ein reines Product mit 20·14 % Chlor erhalten werden.

Die vierte Fraction bildete eine schwach bräunlich gefärbte Krystallmasse, während die letzte kleine Fraction mit einem dunkel gefärbten Harz durchzogen war.[1]

Die reine Verbindung $C_{10}H_{16}HCl$ aus der ätherischen Lösung ausgeschieden, bildet im trockenen Zustande eine blendend weisse,

[1] Die Analysen, welche bei jedem einzelnen Umkrystallisiren ausgeführt wurden, mögen hier ausfallen und nur erwähnt werden, dass die Trennung nur allmälig erreicht wird und dabei ein nicht unbedeutender Verlust dadurch bedingt ist, dass die Substanz bereits bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch verdunstet und zudem auch durch die Alkoholdämpfe viel mitgerissen wird.

leicht zusammenbackende Krystallmasse von eigenthümlich gewürzartigem Geruch, welche gerne an den Glaswänden anhaftet und, in geschlossenen Gefässen aufbewahrt, sublimirt, wobei die Krystalle sich abrunden und glänzend werden. Dieselben zeigen frisch bereitet, den Schmelzpunkt 155·5—156·5° C. In Äther ist die Verbindung sehr leicht, in Alkohol dagegen etwas weniger löslich.

Mit Wasser erwärmt, wird die Salzsäure mit der grössten Leichtigkeit wieder abgespalten und dabei ganz analog dem Borneolchlorid Camphen zurückgebildet. Dieses, scharf gepresst und destillirt, begann bei 161° C. zu sieden, wobei bis 163° die Hauptmenge der bereits im Kühlrohr erstarrenden Verbindung erhalten wurde. Eine kleinere Menge ging von 163—172° über, wobei bereits Salzsäuregeruch bemerkbar wurde; es hinterblieb ein geringer dunkler Rückstand.

Die beiden ersten Fractionen wurden, da sie den gleichen Schmelzpunkt zeigten, vereinigt und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium nochmals destillirt. Die Substanz zeigte bei dem auf 0° reducirten Barometerstand von 739·9 Mm. den Siedepunkt von 160—162°, schmilzt bei 51·2° C. (corr.) und besitzt alle äusseren Eigenschaften des Camphens, welche selbst bei einer nachträglichen Behandlung mit Natrium nicht weiter verändert wurden. Die Analyse ergab:

0·1727 Grm. Camphen lieferten bei der Verbrennung 0·5556 Grm. CO_2 und 0·1873 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}$	Gefunden
C...88·23	C...87·74
H ..11·77	H ..12·04.

Auffallenderweise zeigte dieses so dargestellte Camphen ein ganz geringes Drehungsvermögen; bei einer Flüssigkeitssäule von 100·3 Mm. Länge wurde im geschmolzenen Zustande eine Drehung der Polarisationsebene um circa 2—2·4° nach rechts beobachtet, während der aus Campherdichlorid direct erhaltene Kohlenwasserstoff unter den gleichen Umständen um circa 50° nach rechts drehte.

Aus diesem Camphen wurde das Salzsäureadditionsproduct auf die früher angegebene Weise wieder dargestellt. Dasselbe

schmolz frisch bereitet bei 153° und theilte sonst alle Eigenschaften des aus dem ursprünglichen Camphen erhaltenen reinen Additionsproductes.

0·2700 Grm. Substanz gaben 0·2196 Grm. AgCl, entsprechend 20·12% Cl.

Eine Lösung in Essigäther (1 Molekül in Grammen auf 1 Liter) zeigte nur eine Drehung der Polarisationsebene um circa 40 Minuten nach links, bei einer Flüssigkeitssäule von 201·7 Mm.; das Salzsäureadditionsproduct des Rohcamphens dagegen lenkte unter gleichen Umständen um 14·0° nach links ab.

Aus den angeführten Untersuchungen geht hervor, dass das Camphen mit dem Schmelzpunkte von 51—52° C., wie es durch Zerlegung des Borneolchlorids mittelst viel Wasser und fractionirter Destillation erhalten wird, wirklich der reine einheitliche Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ ist, der mit Salzsäure glatt die reine Verbindung $C_{10}H_{16}$ HCl liefert.

Das durch Einwirkung von Natrium auf Campherdichlorid erhaltene Camphen enthält dagegen einen Kohlenwasserstoff beigemengt, dem die Fähigkeit abgeht, Salzsäure zu addiren. Wird dieser auf die angegebene Weise vermittelst des Chlorhydrates entfernt, so erhält man daraus ebenfalls das bei 51—52° schmelzende Camphen, welches sich mit Salzsäure vollständig verbindet.

Damit glauben wir die Camphene aus Borneolchlorid und Campherdichlorid als identisch betrachten zu dürfen.

Der Unterschied im Polarisationsvermögen ist wohl wenig in Betracht zu ziehen, da es bei einer und derselben Substanz nicht constant beobachtet werden konnte. Dagegen ist das chemische Verhalten dieser Kohlenwasserstoffe, wie wir noch weiter zeigen werden, vollständig gleich.

Vergleicht man ferner die aus beiden Camphenen erhaltenen Chlorhydrate mit dem Borneolchlorid, so ist die Übereinstimmung unverkennbar.

Überführung des Camphenchlorhydrates in Borneol.

Obzwar schon früher nachgewiesen wurde, dass bei der Darstellung des Camphens aus Borneolchlorid immer eine gewisse, wenn auch kleine Menge Borneol entsteht, so wurde dennoch ein anderer methodischer Weg der Überführung des Camphens in Borneol eingeschlagen. Das Chlorhydrat sollte mit essigsaurem Silber den Essigsäureäther und dieser durch Verseifen Borneol liefern.

10 Grm. Camphenchlorhydrat, erhalten aus Campherdichlorid, wurden mit 10 Grm. essigsaurem Silber und etwas Eisessig in eine Röhre eingeschmolzen. Schon nach einigem Stehen liess sich eine Einwirkung erkennen, indem der kaum bewegliche Röhreninhalt immer dünnflüssiger wurde; dabei setzte sich das gebildete Chlorsilber leicht ab, so dass man glauben konnte, die Reaction sei vollendet. Der Sicherheit halber wurde durch zehn Stunden auf 70° erhitzt, wobei die früher wasserhelle Flüssigkeit eine gelbliche Färbung annahm. Es wurde nun filtrirt, mit Eisessig gewaschen und das Filtrat destillirt.

Bis 160° ging neben Eisessig eine im Kühlrohr erstarrende Substanz über, welche sich als Camphen erwies; durch Neutralisiren der Essigsäure wurde noch mehr davon erhalten. Von 160° an stieg das Thermometer rasch auf 220°, von wo ab bis 230° C. eine etwas gelblich gefärbte, dicke Flüssigkeit überdestillirte; im Kölbchen hinterblieb nur eine geringe Menge theerigen Rückstandes. Dieses dicke Öl destillirte nach dem Trocknen mit Chlorcalcium ziemlich constant bei 221° über. Man erhielt eine farblose, schwer bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, ätherischem Geruch, die, wie die Analyse zeigte, wirklich den erwarteten Essigsäure-Borneoläther darstellt.

0·2742 Grm. Substanz gaben 0·7403 Grm. CO_2 und 0·2576 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{17}O.\ C_2H_3O$	Gefunden
C... 73·46%	C.... 73·63%
H .. 10·20 „	H ... 10·43 „

Diese Verbindung wurde bereits von Baubigny[1] durch Einwirkung von Essigsäure auf ein Gemenge von Campher- und Borneolnatrium, ausserdem in neuester Zeit von Montgolfier[2] durch Behandlung von Borneol mit Essigsäureanhydrid dargestellt.

Um nun aus dem Äther das Borneol zu gewinnen, wurde derselbe mit concentrirter Kalilauge im zugeschmolzenen Rohre längere Zeit auf 125° erhitzt.

Die Einwirkung war nur eine sehr geringe, nachdem in der Lauge nur wenig Essigsäure aufgefunden werden konnte. Eine vollständige Zersetzung des Äthers konnte erzielt werden, wenn man, wie Montgolfier, statt Lauge festes Ätznatron anwandte.

Wird der Äther mit gepulvertem Ätznatron in einem langhalsigen Kölbchen im Ölbade auf 120—150° erhitzt, so sublimirt reines Borneol, das nur etwas Feuchtigkeit enthält. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure neuerdings sublimirt, zeigte es alle Eigenschaften des Borneols und schmolz bei 200° C., während es bei 199° C. erstarrte.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0·2931 Grm. Substanz lieferten 0·8350 Grm. CO_2 und 0·3136 Grm. H_2O.

Für $C_{10}H_{18}O$ berechnet	Gefunden
C... 77·92	C... 77·69
H .. 11·69	H .. 11·88

Der Rückstand, welcher bei Zersetzung des Äthers erhalten wurde, gab mit Schwefelsäure destillirt ein saures Destillat, das, bei Gegenwart von Silberoxyd eingedampft, eine nicht geringe Menge schön krystallisirten essigsauren Silbers lieferte.

0·3110 Grm. des über Schwefelsäure im Vacuum und dann bei 100° getrockneten Salzes gaben 0·2015 Grm. Ag.

Für $C_2H_3AgO_2$ berechnet	Gefunden
Ag... 64·67	Ag... 64·79

Ein gleicher Versuch, der mit Borneolchlorid (aus Borneol) angestellt wurde, führte zu denselben Resultaten.

---

[1] Zeitschrift f. Chem. 1866, 408; 1868, 298.

[2] Ann. Chin. Phys. [5] 14, 5.

Das Camphenchlorhydrat erscheint demnach als Salzsäureäther des Borneols, wonach sich auch der nahe Zusammenhang zwischen Camphen und Borneol ergibt.

Einwirkung von verdünnten Säuren auf Camphen.

Im Vorhergehenden wurde gezeigt, dass bei der Zerlegung des Borneolchlorids mit Wasser neben Camphen auch Borneol in geringen Mengen zurückgebildet wird. Die Entstehung desselben konnte entweder in der Weise erklärt werden, dass das Wasser substituirend auf Borneolchlorid eingewirkt hat, oder dass durch die bei der Einwirkung von Wasser auf das letztere entstandene verdünnte Salzsäure zu dem bereits gebildeten Camphen die Elemente des Wassers addirt wurden. In Folge der Eigenschaft des Borneolchlorids, mit grosser Leichtigkeit Salzsäure abzuspalten, schien eine Substitution des Chlors durch Hydroxyl nicht sehr wahrscheinlich. Um einen Beweis für die zweite Möglichkeit zu liefern, stellten wir Versuche an, welche die Einwirkung von verdünnten Säuren auf Camphen klar legen sollten. — Ein Vorversuch ergab Folgendes:

Wurde Camphen aus Borneolchlorid (Schmelzpunkt 51 bis 52°) durch zwölf Stunden mit verdünnter Essigsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 110° erhitzt, so stieg der Schmelzpunkt der nicht besonders gereinigten Substanz auf 59° C.

Beim Erhitzen des Camphens aus Campherdichlorid mit verdünnter Schwefelsäure unter den gleichen Verhältnissen stieg der Schmelzpunkt von 58 auf 71° C.

Damit war eine Veränderung des Camphens festgestellt, und es wurde nun die Reaction im grösseren Massstabe mit 5 Grm. Camphen durch mehrtägiges Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure ausgeführt. Das stark nach Borneol riechende Rohproduct war schwach gebräunt und von geringen Mengen eines Öles durchzogen. Nach dem Abpressen zeigte es den Schmelzpunkt von 78—80°; beim Destilliren ging der grösste Theil bei 160—170° über, während ein höher siedender Rückstand hinterblieb, der scharf gepresst und hierauf zweimal sublimirt wurde. Der erste Theil des Sublimates schmolz gegen 130°, während eine zweite Fraction den Schmelzpunkt von 162—165° C. zeigte. Beide

Producte waren hart, während das Camphen wachsartig ist, und zeigten den eigenthümlichen Geruch des Borneols. — Nach den äusseren Eigenschaften schien es uns kaum fraglich, dass dieser hochschmelzende Körper Borneol sei. Wir unterliessen eine Analyse, da nach dem Schmelzpunkt zu schliessen, die Substanz nicht vollständig rein war und bei fortgesetzter Sublimation zur Analyse nur kaum genügende Mengen erwartet werden durften.[1]

Das zwischen 160—170° C. übergegangene und sofort wieder erstarrte Product begann bei 65° zu schmelzen und war erst bei 70° C. klar. Es bestand wohl hauptsächlich aus noch unverändertem Camphen, das, wie auch aus dem hohen Schmelzpunkte ersichtlich ist, etwas beim Destilliren mit übergegangenes Borneol enthalten dürfte. — Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das Camphen durch directe Anlagerung von Wasser Borneol liefern kann.

Oxydation der Camphene.

Schon Berthelot[2] gibt an, dass Camphen aus Terpentinöl durch Platinschwarz in Campher verwandelt werden kann. — Riban[3] hat das linksdrehende Camphen aus Terpentinöl in grösserem Massstabe durch Chromsäuremischung ebenfalls in Campher übergeführt und daneben Essigsäure, aber keine Phtalsäure erhalten.

Obzwar schon aus den früher angeführten Versuchen die Identität des aus Borneolchlorid und des aus Campherdichlorid erhaltenen Camphens sich ersehen liess, war es dennoch von Interesse, dieselben auch in ihrem Verhalten gegen Oxydationsmittel zu vergleichen.

I. Oxydation des Camphens aus Campherdichlorid.

Wir befolgten dabei ganz das Verfahren von Riban, welcher auf 100 Theile Camphen 570 Theile Kaliumbichromat, 700

[1] Die Ausbeute an Borneol könnte möglicherweise erhöht werden, wenn man statt Camphen dessen Chlorhydrat direct mit verdünnter Schwefelsäure erhitzen würde.

[2] Jahresbericht 1858, 441.

[3] Compt. rend. 80, 1381.

Theile Schwefelsäure und 1420 Theile Wasser anwandte und das Gemenge durch 15 Stunden auf dem Wasserbade digerirte. Wir fanden, dass, wenn das Camphen auf diese Weise behandelt wurde, nach 12 Stunden allerdings der Geruch nach Campher auftrat, jedoch die Reaction noch sehr unvollständig vor sich gegangen war, indem der Schmelzpunkt des in die Kühlröhre sublimirten Productes blos bei 75° lag. Die Ursache mag darin liegen, dass die Substanz durch Aufsublimiren an die Glaswandungen, sich der Einwirkung des Oxydationsgemenges entzieht. Es wurde daher in der Folge die Operation in möglichst gefüllten, zugeschmolzenen Glasröhren ausgeführt.

Circa 10 Grm. Camphen (Schmelzpunkt 57—58°) wurden auf diese Art durch 14 Stunden auf 100—105° C. erhitzt. Beim Öffnen der Röhre war starker Druck, von Kohlensäure herrührend, bemerkbar und zugleich trat der Geruch nach Campher deutlich hervor. Die dunkelgrün gefärbte Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, von den festen Producten abfiltrirt, diese gewaschen und hierauf scharf zwischen Leinwand und Papier gepresst. Nachdem diese feste Substanz noch über Schwefelsäure getrocknet war, wurde sublimirt und in drei Fractionen aufgesammelt; dieselben glichen im Aussehen vollkommen dem sublimirten Campher. Die erste Fraction schmolz bei 136°, die zweite bei 149° und die letzte bei 161° C. Nach nochmaligem Sublimiren zeigte die dritte Fraction den Schmelzpunkt von 165° und lieferte bei der Analyse Folgendes:

0·2193 Grm. Substanz gaben 0·6410 Grm. CO_2 und 0·2173 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O$	Gefunden
C... 78·94%	C... 79·71%
H .. 10·53 „	H .. 11·00 „

Durch diese Zahlen ist es ausser Frage gestellt, dass das vorliegende Product Campher ist, dem noch eine geringe Menge Kohlenwasserstoff beigemengt ist. Sollte dieser Kohlenwasserstoff Camphen sein, welches der Oxydation entgangen war, so musste dieses, wie frühere Versuche ergaben, durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure zu entfernen sein, während der Campher

aus seiner Verbindung mit dieser Säure durch Fällen mit Wasser unverändert erhalten werden konnte. Der Versuch zeigte jedoch, dass der Schmelzpunkt der Substanz auch nach dem Behandeln mit Salpetersäure beinahe unverändert blieb, demnach die den Schmelzpunkt herabdrückende Substanz nicht Camphen, sondern wahrscheinlich Hydrocamphen war, welches letztere nach einer Angabe von Montgolfier durch concentrirte Salpetersäure nicht verändert werden soll.

Nachdem aus den festen Producten aller enthaltene Campher durch Sublimation entfernt war, hinterblieb ein grau-grün gefärbter, hauptsächlich aus Chromoxyden bestehender Rückstand. Eine Probe desselben, mit concentrirter Salzsäure längere Zeit erwärmt, löste sich fast vollständig unter Ausscheidung von dunkel gefärbten Flocken, welche sich als organische Substanz erwiesen. Um den organischen Bestandtheil, welcher möglicherweise eine an Chromoxyd gebundene Säure sein konnte, zu gewinnen, wurde die Gesammtmenge des festen Rückstandes mit Ätzbarytlösung anhaltend gekocht, heiss filtrirt und das Filtrat hierauf mit Salzsäure angesäuert. Beim Erkalten schieden sich schöne weisse Krystallnadeln aus. Wir versuchten diesen Körper umzukrystallisiren; derselbe löst sich selbst beim längeren Kochen mit Wasser schwer auf und schmilzt dabei zu einem Öl. Um eine vollständige Lösung zu erzielen, musste etwas Alkohol zugefügt und darauf anhaltend gekocht werden. Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirte die Substanz anfangs wieder in den weissen Nadeln, während die Mutterlauge weiter noch weisse Krystallblättchen ausschied. Dieser Körper zeigte, nachdem er durch zwei Tage über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet wurde, den Schmelzpunkt von 59—61° C. und ergab Folgendes bei der Analyse:

0·2060 Grm. lieferten beim Verbrennen 0·5395 Grm. CO_2 und 0·1752 Grm. H_2O, woraus sich eine Formel $C_{10}H_{16}O_2$ am besten ableiten lässt.

Für $C_{10}H_{16}O_2$ berechnet	Gefunden
C... 71·42%	C... 71·42%
H.. 9·52 "	H.. 9·44 "

Die Substanz wurde bis jetzt noch nicht in der Menge erhalten, welche ein genaueres Studium ermöglicht hätte. Wir werden aber trachten, diese in grösserer Menge zu gewinnen, um die Bildungsweise, genaue Zusammensetzung und chemische Natur festzustellen.

Die bei der Oxydation des Camphens von den festen Producten abfiltrirte Lösung wurde zunächst, um etwa vorhandene flüchtige Säuren zu gewinnen, nahezu bis zur Trockne abdestillirt. Der Rückstand wurde mit Wasser verdünnt und darauf mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterliess beim Verdunsten des Äthers geringe Mengen eines Syrups, welcher allmälig krystallinisch wurde. Mit wenig warmem Wasser aufgenommen und filtrirt, schieden sich bei freiwilligem Verdunsten der Lösung kleine Kryställchen aus, welche unter dem Mikroskop als lanzettförmige Nadeln erschienen; dieselben schmolzen bei 145—150° C. und dürften wohl Camphersäure sein. Die Mutterlauge gab beim Kochen mit Chlorbaryum die Reaction auf Camphoronsäure; beide letztgenannten Säuren sind offenbar weitere Oxydationsproducte bereits entstandenen Camphers.

Das stark saure Destillat, welches die flüchtigen Säuren enthielt, wurde bei Gegenwart von Silberoxyd eingedampft und heiss filtrirt. Beim Erkalten schied sich ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Salz aus; dieses wurde durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und letztere selbst durch längeres Stehen über Schwefelsäure zur Trockne gebracht, wobei noch geringe Mengen eines Silbersalzes erhalten wurden. Beide Fractionen erwiesen sich als essigsaures Silber.

I. 0·3310 Grm. der ersten Fraction (auf die übliche Weise getrocknet) lieferten beim Glühen 0·2134 Grm. Ag.

II. 0·0551 Grm. der zweiten Fraction lieferten 0.0356 Grm. Ag

Für $C_2H_3O_2Ag$ berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Ag.... 64·67%	64·47%	64·60%

Die Producte der Oxydation des aus Campherdichlorid erhaltenen Camphens sind demnach Campher als Hauptproduct, Kohlensäure und Essigsäure, nebst einer krystallinischen

Substanz, der wahrscheinlich die empirische Formel $C_{10}H_{16}O_2$ zukommt und ausserdem geringe Mengen von Camphersäure und Camphoronsäure.

II. Oxydation des Camphens aus Borneolchlorid.

3 Grm. Camphen wurden wieder in der angegebenen Weise im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Beim Öffnen entweicht viel Kohlensäure. Die festen Producte abfiltrirt, gewaschen und getrocknet, lieferten ebenfalls ein Sublimat, das intensiv nach Campher roch und bei 154° schmolz. Mit concentrirter Salpetersäure gekocht und darauf mit Wasser ausgefällt, lieferte es weisse Flocken, welche abfiltrirt, getrocknet und neuerdings sublimirt wurden. Die Substanz schmolz jetzt bei 175° C. und zeigte auch die Zusammensetzung des Camphers.

0·1775 Grm. lieferten 0·5093 Grm. CO_2 und 0·1662 Grm. H_2O.

Für $C_{10}H_{16}O$ berechnet	Gefunden
C... 78·94%	C... 78·26%
H .. 10·53 „	H .. 10·41 „

Der Sublimationsrückstand enthielt die bei der Oxydation des anderen Camphens beobachtete krystallinische Substanz nur in äusserst geringer Menge.

Die flüssigen Oxydationsproducte, wie früher behandelt, lieferten ein saures Destillat, das, mit Silberoxyd eingedampft, nur essigsaures Silber gab.

0·1683 Grm. des Salzes hinterliessen 0·1088 Grm. Ag., entsprechend 64·65% statt 64·67% Ag.

Der Destillationsrückstand enthielt auch hier wieder geringe Mengen von Camphersäure und Camphoronsäure.

Beide Camphene zeigen demnach bei der Oxydation ein gleiches Verhalten und liefern ziemlich glatt Campher. Die dabei auftretende Kohlensäure und Essigsäure erscheinen als weitere Producte der Einwirkung des Oxydationsmittels auf bereits gebildetem Campher.

Um dieses experimentell zu beweisen, haben wir gewöhnlichen Campher mit demselben Oxydationsgemisch in gleicher

Weise behandelt. Beim Öffnen entwich ebenfalls viel Kohlensäure. Die Untersuchung der festen Oxyationsproducte, wie oben durchgeführt, lieferte den grössten Theil des angewandten Camphers zurück; die krystallinische Substanz ($C_{10}H_{16}O_2$?) konnte in diesem Falle nicht nachgewiesen werden.

Die weiteren Oxydationsproducte bestanden auch in diesem Falle nur aus Essigsäure, welche in Form des Silbersalzes[1] bestimmt wurde und kleinen Mengen Camphersäure und Camphoronsäure.

Wir glauben die Resultate dieser Arbeit in folgenden Punkten zusammenfassen zu können.

1. Die aus Campher und aus Borneol erhaltenen Camphene $C_{10}H_{16}$ sind identisch.

2. Die daraus gewonnenen Verbindungen $C_{10}H_{16}.HCl$ sind sowohl unter einander, als auch mit Borneolchlorid identisch.

3. Durch Anlagerung der Elemente des Wassers zu Camphen entsteht Borneol.

4. Der Campher kann als ein Additionsproduct von Camphen und Sauerstoff aufgefasst werden.

5. Nach Diesem erweist sich das Camphen als ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, der den eigentlichen Kern der Körper aus der Camphergruppe bildet.

Dem entsprechend kann auch das Campherdichlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ als ein Additionsproduct von Camphen und Chlor betrachtet werden.

Von dieser Ansicht ausgehend, haben wir Chlor auf Camphen einwirken lassen und dabei wirklich einen dem Campherchlorid ähnlichen Körper erhalten; jedoch ist die Ausführung dieser Reaction insofern erschwert, als das Chlor leicht substituirend auf den Kern wirkt.

Bessere Resultate lieferte der Versuch, in der Verbindung $C_{10}H_{16}HCl$ Wasserstoff durch Chlor zu ersetzen. Es gelang auf diese Weise einen mit dem Campherdichlorid vom Schmelzpunkte 155—155·5° C., in Eigenschaften und Zusammensetzung ganz

---

[1] 0·3255 Grm. des Salzes hinterliessen beim Glühen 0·2100 Grm. Ag, entsprechend 64·52 statt 64·67 % Ag.

nahe übereinstimmenden Körper zu erhalten, mit dessen Reindarstellung wir noch beschäftigt sind.

Fernerhin versuchen wir die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf das Camphen und dessen Salzsäureverbindung zu studiren.

Zum Schlusse sei uns noch eine kurze Bemerkung bezüglich der Constitution des Camphers gestattet. Nachdem aus Campher, resp. Campherdichlorid der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, das Camphen entsteht und dieses, wie wir gezeigt haben, sich mit Leichtigkeit wieder in Campher überführen lässt, erscheint es unwahrscheinlich, dass der Sauerstoff im Campher in Form einer CO-Gruppe enthalten sei. Derselbe dürfte vielmehr mit seinen beiden Affinitäten an zwei verschiedene Kohlenstoffe gebunden erscheinen.

Die Formeln, welche von V. Meyer[1] und von Armstrong[2] aufgestellt wurden, basiren in Bezug des Sauerstoffes auf einer ähnlichen Annahme, entsprechen jedoch nicht allen Reactionen des Camphers. Dieselben liessen sich auf Grund der von uns gemachten Erfahrungen leicht modificiren; wir wollen jedoch vor der Aufstellung einer neuen Campherformel, erst weitere experimentelle Beweise sammeln.

---

1 Berl. Berichte 3, 121.
2 Berl. Ber. 11, 1698.

Über das Homocinchonidin.

Von **Zd. H. Skraup.**

(Aus dem Laboratorium des Prof Lieben.)

Unter dem Namen Homocinchonidin ist von O. Hesse, Berl. Ber. f. 1877, 2156, ein Chinaalkaloid der Zusammensetzung $C_{19}H_{22}N_2O$ beschrieben worden, das er als niederes Homologes des Cinchonidins auffasst, mit dem es grosse Ähnlichkeit besitzt.

Zu wiederholten Malen habe ich die Verschiedenheit der genannten zwei Pflanzenbasen bezweifelt und in Gemeinschaft mit G. Vortmann auch nachgewiesen (diese Akademieber., Juliheft 1878), dass dem Cinchonidin dieselbe Formel zukommt, wie sie von Hesse für die Homobase ermittelt wurde, dass weiter alle die Eigenthümlichkeiten des Homocinchonidinsulfates, durch die es sich vom Cinchonidinsalz unterscheiden soll, und die so ziemlich die einzig bekannten charakteristischen Merkmale der neuen Base bilden, dem letzteren in gleicher Weise durchwegs zukommen.

Hesse hat diesen Umstand weiter nicht in Betracht gezogen, obzwar er später noch öfters, so Berl. Ber. f. 1878, 1164, ebend. p. 1520, die Individualität des neuen Alkaloids betonte, ohne neue Charakteristika desselben bekannt zu machen.

Trotz dieser Sachlage scheint Hesse's Autorität die Existenz des Homocinchonidins über alle Zweifel gestellt zu haben, wie denn auch H. Landolt in seinem Werke: „Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen“, dasselbe ohne weitere Bemerkung als eigenthümliche Pflanzenbase aufnahm.

In der Absicht, die Unsicherheit in genannter controversen Frage zu beheben, unternahm ich es, die zwei Basen einem directen Vergleich zu unterziehen; es geschah dies noch aus einem anderen mir näher liegenden Grunde.

Erwies sich das Homocinchonidin identisch mit Cinchonidin, so war die von mir für letzteres neu aufgestellte Formel $C_{19}H_{22}N_2O$ ausser allen Zweifel gestellt und aus Gründen, deren nochmalige Erörterung wohl überflüssig erscheint, auch dieselbe Formel für das Cinchonin.

Als Material dienten mir drei Proben von Homocinchonidin.

Die erste, 100 Gr. Homocinchonidinsulfat, bezog ich durch freundliche Vermittelung des Herrn Gremialvorstandes v. Waldheim aus der Fabrik von Jobst.

Zwei andere verdanke ich der Güte des Herrn Dr. Godeffroy, u. zw. war die eine, freie Base in blättrigen Krystallen, ein von Koch herrührendes Präparat, die zweite, ein neutrales Sulfat, welches von Herrn Godeffroy aus dem Salz des Handels rein dargestellt worden war.

Es ist mir angenehme Pflicht, beiden genannten Herren meinen besten Dank auszudrücken.

Zur Reinigung wurde das Homocinchonidinsulfat von Jobst in heissem Wasser gelöst, filtrirt, mit Seignettesalzlösung ausgefällt, der gewaschene Niederschlag in Salzsäure gelöst und dann mit Ammoniak die freie Base gefällt. Genau so wie es beim Cinchonidin gefunden wurde, gab das Filtrat vom ausgeschiedenen Tartrat mit Ammoniak versetzt, auch nicht die Trübung, und ebenso schied sich die freie Base nur in der Kälte krystallinisch, in der Wärme weichharzig ab und erstarrte erst später.

Das ursprüngliche Sulfat gab mit verdünnter Schwefelsäure versetzt nur eine schwache Chininreaction, desshalb wurde die durch Fällen mit Ammoniak erhaltene Base nicht erst mit Äther behandelt, sondern direct aus starkem Alkohol wiederholt umkrystallisirt.

Die so in grossen, glänzenden Tafeln erhaltene Base, die sich vom Cinchonidin im Ansehen in keiner Weise unterschied, wurde in das neutrale salzsaure Salz verwandelt, und dieses nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser wieder in das freie Alkaloid, das abermals durch Auflösen in kochendem Alkohol krystallisirt gewonnen wurde. Der Schmelzpunkt hatte sich in Folge der letztbeschriebenen Operationen nicht geändert.

Das Cinchonidin wurde durch Aufarbeitung der diversen Mutterlaugen und Reste aus dem Trommsdorff'schen Cinchoni-

dinsulfat, das Vortmann und ich bei einer früheren Arbeit benützten, in der oben beschriebenen Weise rein dargestellt.

Die durch häufiges Umkrystallisiren aus hochgrädigem Alkohol ganz weiss erhaltene Base besass einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt (203° uncorr.), als ich ihn früher bei den reinsten Fractionen fand. Derselbe wurde durch Überführung des Alkaloides in das Chlorhydrat etc., wie es oben für die Homobase beschrieben worden, erhöht, blieb aber dann constant. Ich habe bei beiden Alkaloiden beobachtet, dass deren durch Kochen bereitete alkoholische Lösungen nie ganz blank waren, ausserdem auch nach sehr oft wiederholtem Umkrystallisiren etwas gefärbte Mutterlaugen lieferten, in denen allerdings nur spurenweise ein in verdünnter Salzsäure unlöslicher Körper aufgefunden wurde, der lange, Schimmelpilzen nicht unähnliche, Fäden darstellte.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass letzterer sich auch aus reinem Alkaloid beim Kochen mit Alkohol abscheide, wurde, um ihn sicher zu entfernen, sowohl das Cinchonidin als auch das Homocinchonidin in nahezu absolutem Alkohol bei gelinder Wasserbadwärme gelöst und die filtrirte Lösung mit heissem Wasser bis zur Trübung versetzt; die nach dem Erkalten herausgefallenen Blätter, deren Reinheit wohl keinem Zweifel unterworfen werden kann, zeigten, nebenbei bemerkt, denselben Schmelzpunkt wie die früheren, aus starkem Alkohol erhaltenen Krystallisationen.

Das Homocinchonidin krystallisirt ebenso wie das Cinchonidin aus starkem Alkohol in derben grossen, glänzenden, wasserfreien Krystallen, die sich etwas fettig anfühlen und leicht zerdrücken lassen, aus verdünntem Alkohol in gleichfalls wasserfreien Blättern. Der Schmelzpunkt derselben wurde bei 205—206° (uncorr.) gefunden, ebenso der des Cinchonidins, und zwar trat in beiden Fällen die Verflüssigung ein, ohne dass die Spur von Zersetzung wahrnehmbar gewesen wäre.

Bei beiden fand ich ausserdem die Eigenthümlichkeit, dass sie, über der freien Flamme rasch geschmolzen, lange flüssig bleiben und erst erstarren, wenn sie auf eine nahe unterhalb des Schmelzpunktes liegende Temperatur erwärmt werden.

Die Zusammensetzung des Cinchonidins ist schon an anderer Stelle von mir ausführlicher besprochen, die des Homocinchonidins von Hesse und von Claus übereinstimmend gleichfalls mit $C_{19}H_{22}N_{2}O$ gefunden worden, so dass folgende Werthe für letzteres mir genügen konnten.

Die bei 100—105° getrocknete Substanz ergab:

1) 0·2293 Gr. Substanz lieferten 0·6500 Gr. CO_2 und 0·1580 Gr. H_2O [1]
2) 0·2996 „ „ „ 26·4 Ccm. N bei 733·3 Mm. und 17·0° C.

Berechnet für $C_{19}H_{22}N_{2}O$	Gefunden 1	Gefunden 2
C 77·55	77·31	—
H 7·48	7·65	—
N 9·52	—	9·85

Zahlen, welche neuerdings die gleiche Zusammensetzung beider Körper darthun.

Die bekannt gewordenen Salze des Homocinchonidins sind nach den vorliegenden Angaben Hesse's in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften in keinerlei Weise von den Cinchonidinsalzen verschieden, wie ich es an letzteren schon früher dargethan habe.

Ich glaubte desshalb einer neuerlichen ausführlichen Untersuchung entbehren zu können, will nur anführen, dass auch das aus Homocinchonidin dargestellte neutral- salzsaure Salz gerade so wie die Cinchonidinverbindung und unter denselben Umständen wie diese, bald in grossen Krystallen, bald in haarfeinen Prismen erhalten werden kann. Letztere entstehen übrigens immer, auch bei langsamer Krystallisation, am Rande der verdunstenden Flüssigkeit.

Das bisher nicht dargestellte Platindoppelsalz des Homocinchonidins wurde, so wie früher für das Cinchonidin beschrieben, dargestellt und auch mit den damals angeführten Eigenschaften, so Krystallform, Schwerlöslichkeit in Wasser und verdünnter Salzsäure etc. in kleinen feinen Prismen erhalten.

[1] Im Sauerstoffstrome.

Die Analyse derselben ergab:

1. 0·3401 Gr. Substanz lieferte bis 130° getrocknet — 0·0075 Gr. H_2O, hierauf 0·0922 Gr. Pt.

2. 0·3821 Gr. Substanz lieferte bis 110° (10 Stunden) getrocknet — 0·0099 Gr. H_2O, hierauf 0·1027 Gr. Pt.

3. 0·4043 Gr. Substanz lieferte mit Bleichromat verbrannt 0·4673 Gr. CO_2 und 0·1352 Gr. H_2O.

4. 0·3326 Gr. Trockensubstanz zogen innerhalb 12 Stunden 0·0079 Gr. H_2O an.

5. 0·3722 Gr. Trockensubstanz zogen innerhalb 12 Stunden 0·0092 H_2O an.

Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O, H_2Cl_6Pt+H_2O$	1	2	3	4	5
C 31·44	—	—	31·52	—	—
H 3·58	—	—	3·71	—	—
Pt 27·31	27·11	26·88	—	—	—
Krystall H_2O 2·48	2·21	2·59	—	2·29[1]	2·41[1]

Abgesehen von der übereinstimmenden Zusammensetzung und sonstigen gemeinschaftlichen Eigenschaften stimmt das Homocinchonidinplatinsalz mit dem Cinchonidinderivat auch darin überein, dass es sein Krystallwasser nur schwierig verliert, im trockenen Zustande aber aus der Luft wieder rasch anzieht.

Jodäthylverbindung. Vor einiger Zeit hat Claus, Berl. Ber. f. 1878, 1821, die Jodäthylverbindung des Homocinchonidins $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$ dargestellt und ausführlich beschrieben. Eine analoge Substanz erhielt ich aus dem Cinchonidin gelegentlich der gleichzeitigen Einwirkung von alkoholischer Kalilösung und Jodäthyl auf gleichfalls alkoholische Lösung des ersteren im verschlossenen Rohr bei Wasserbadwärme.

Die von ausgeschiedenem Jodkalium getrennte Lösung lieferte eingedampft nadlige Krystalle, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt wurden.

Dieselben waren wasserfrei und stimmten in Ansehen, Löslichkeits- u. a. Verhältnissen sowie in der Zusammensetzung

[1] Auch auf wasserhältige Substanz berechnet.

vollständig zu der von Claus gegebenen Beschreibung. Als das beste Lösungsmittel fand ich verdünnten Alkohol. Wohl in Folge der abweichenden Darstellungsmethode vermochte ich die Substanz nicht vollkommen weiss zu erhalten, und fand ich auch einen niedrigeren Schmelzpunkt. Claus gibt ihnmit 261° an, meine Verbindung schmilzt rasch erhitzt bei 249—250 (uncorr.), gleichfalls unter Bräunung, die übrigens schon früher beginnt. Viel niedriger noch, bei 243—244° wurde der Schmelzpunkt beim langsamen Erhitzen gefunden. Die Analyse der bei 105° getrockneten Substanz ergab:

1. 0·2729 Gr. lieferten 0·5569 Gr. CO_2 und 0·1513 Gr. H_2O
2. 0·3024 „ „ 0·1441 „ AgJ „ 0·0055 „ Ag.

Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2OC_2H_5J$		Gefunden 1	Gefunden 2
C	56·00	55·65	—
H	6·00	6·16	—
J	28·22	—	27·89

Die zwei mir von Herrn Dr. Godeffroy zugekommenen Proben von Homocinchonidin waren viel zu gering, um eine ausführlichere Untersuchung zu ermöglichen.

Das von Koch herrührende Präparat verflüssigte sich bei etwas niederer Temperatur (203—204°) als oben angegeben wurde.

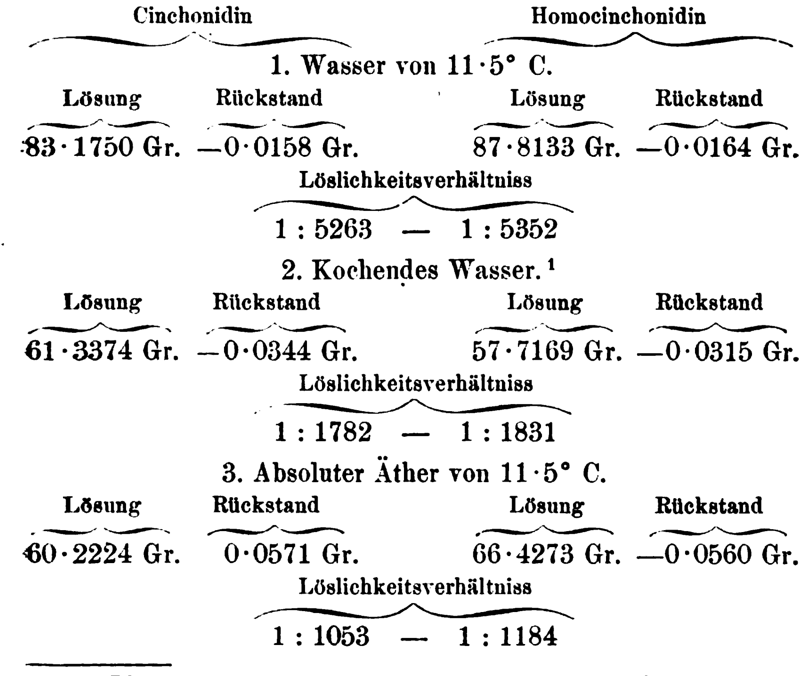
Das Sulfat von Dr. Godeffroy, das vollkommen frei von jeder Beimischung war, lieferte auf dem früher beschriebenen Wege nochmals gereinigt eine Base, die wiederum einen etwas höheren Schmelzpunkt besass, d. i. 206—207 (uncorr.) Soweit aber Vergleiche mit diesen und dem von Jobst stammenden Präparate sonst ausgeführt wurden, hat sich vollständige Übereinstimmung gezeigt, so dass die ohnedies geringe Schmelzpunktdifferenz weiter nicht in Betracht kommt.

Die vorliegenden Daten haben eine stattliche Reihe von übereinstimmenden Eigenschaften des Cinchonidins und Homocinchonidins geliefert, ich glaubte aber nothwendigerweise noch die physikalischen Constanten beider Basen untersuchen zu sollen.

Löslichkeitsbestimmungen.

Dieselben wurden in der Art ausgeführt, dass die wie schon beschrieben, durch heisses Wasser aus Alkohol gefällten Basen in sorgfältig nachgeschliffenen Stöpselflaschen mit dem betreffenden Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur übergossen und hierauf in einem kühlen dunkeln Raum, dessen Temperatur constant war, unter sehr häufigem Schütteln 8—14 Tage stehen gelassen wurden.

Von beiden Basen wurden die Proben stets gleichzeitig genommen und bei beiden bis ins Detail die möglichste Gleichmässigkeit der Operationen beobachtet. Zum Abwägen dienten dünne Glasfläschchen mit wohl eingeriebenem Stöpsel. Das Abdampfen geschah am Wasserbad, dessen Temperatur selbstverständlich dem betreffenden Lösungsmittel entsprechend regulirt wurde, in Platinschalen, der Abdampfrückstand wurde vor dem Wägen bei 100—105° im Luftbade erhitzt.



Cinchonidin		Homocinchonidin	
1. Wasser von 11·5° C.			
Lösung	Rückstand	Lösung	Rückstand
83·1750 Gr.	—0·0158 Gr.	87·8133 Gr.	—0·0164 Gr.
Löslichkeitsverhältniss			
1 : 5263		1 : 5352	
2. Kochendes Wasser.[1]			
Lösung	Rückstand	Lösung	Rückstand
61·3374 Gr.	—0·0344 Gr.	57·7169 Gr.	—0·0315 Gr.
Löslichkeitsverhältniss			
1 : 1782		1 : 1831	
3. Absoluter Äther von 11·5° C.			
Lösung	Rückstand	Lösung	Rückstand
60·2224 Gr.	0·0571 Gr.	66·4273 Gr.	—0·0560 Gr.
Löslichkeitsverhältniss			
1 : 1053		1 : 1184	

[1] Die Basen wurden mit Wasser 3 Stunden gekocht, hierauf die Flüssigkeiten durch gut durchlassende Filter direct in die Wägeflaschen gegossen.

Cinchonidin			Homocinchonidin	
		4. Alkohol von 0·935 sp. G. bei 11·5° C.		
Lösung	Rückstand		Lösung	Rückstand
8·3575 Gr.	—0·0277 Gr.		8·4276 Gr.	—0·0246 Gr.
6·7177 „	0·0228 „			
		Löslichkeitsverhältniss		
	1 : 312	—	1 : 342	
	1 : 294	—	—	
		5. 98-proc. Alkohol bei 11·5° C.		
Lösung	Rückstand		Lösung	Rückstand
5·9084 Gr.	—0·2692 Gr.		5·9331 Gr.	—0·2389 Gr.
4·8140 „	—0·2163 „		4·2372 „	—0·1678 „
4·8213 „	—0·2143 „		7·6755 „	—0·3086 „
6·6202 „	—0·3143 „			
		Löslichkeitsverhältniss		
	1 : 21·00	—	1 : 23·8	
	1 : 21·30		1 : 24·2	
	1 : 21·50		1 : 23·9	
	1 : 20·60			

Die vorliegenden Versuche ergeben mit Übereinstimmung, dass das Homocinchonidin im Allgemeinen schwerer löslich ist als das Cinchonidin, und am augenfälligsten tritt dies im Verhalten gegen Alkohol von 98 Proc. hervor. Hieran wurde nichts geändert, wenn einmal die Einwirkung des letzteren verlängert, das anderemal die Basen mit Äther behandelt und dann nochmals durch Fällen mit Wasser aus alkoholischer Lösung gereinigt wurden, wie die letztangeführten Bestimmungen erkennen lassen.

Sämmtliche Differenzen sind aber derartige, wie sie bei Anwendung aller Vorsicht bei einem und demselben Körper von unzweifelhafter Individualität, ja an ein und demselben Präparate oft genug beobachtet wurden. Sie sind auf keinen Fall bedeutend genug, eine Verschiedenheit der beiden untersuchten Substanzen zu begründen.

Was speciell die allgemein grösser gefundene Löslichkeit des Cinchonins betrifft, dürfte sie darin bedingt sein, dass jenes, wenn auch mit grosser Sorgfalt aus Mutterlaugen und Resten

gewonnen, das Homocinchonidin aber aus einem schon an und für sich sehr reinen Präparate dargestellt wurde. Die unter letzterem Namen angeführten Daten wären daher als die für reinstes Cinchonidin giltigen Werthe zu betrachten.

Drehungsvermögen. Das Verhalten des Cinchonidins und Homocinchonidins in ihrem Verhalten gegen das circularpolarisirte Licht wurde in alkoholischer Lösung untersucht. Der Alkohol zeigte bei 24° ein sp. G. von 0·795, war also nahezu absolut.

Untersucht wurden: 1. Cinchonidin von mir wie oben beschrieben rein dargestellt. 2. Cinchonidin aus der Fabrik von Kerner (schöne, kaum merklich gelbe Krystalle; wurden weiter nicht gereinigt, da der Schmelzpunkt mit dem des vorigen Präparates stimmte). 3. Homocinchonidin eigener Darstellung. 4. Homocinchonidin von Dr. Godeffroy.

Es wurde je 1 Gr. Substanz abgewogen, in ein und demselben 100 Cubikcentimeterkölbchen, dessen corrigirter Inhalt = 100·8 Ccm. war, bei 22·5° in Alkohol gelöst und bis zur Marke verdünnt. Für 1 wurde das absolute Gewicht der Lösung mit 80·4561, die Dichte derselben mit 0·7997 bestimmt. Die Bestimmungen geschahen mit dem Laurent'schen Halbschattenapparat bei 26° C.

Die directen Ablenkungen waren im Mittel von 8—10 gut stimmenden Ablesungen:

1.	2°	3.	2°
2.	2°3'	4.	2°

Es herrscht also die beste Übereinstimmung, auch das Drehungsvermögen der beiden Alkaloide ist ganz gleich. Der Werth für $(\alpha)_D$ berechnet sich aus 1. mit $(\alpha)_D = 100\cdot4$, eine Zahl, die von den bisher veröffentlichten wesentlich abweicht. Dieses Drehungsvermögen liesse sich zwar mit den von Hesse, Ann. Chem. Pharm. 176, 219, erhaltenen Zahlen noch in Einklang bringen, nicht aber mit denen von Oudemans, Ann. Chem. Pharm. 182, 33, veröffentlichten. Ich will nicht untersuchen, in wie weit diese Differenzen von der Verschiedenheit der gewählten Umstände abhängen, begnüge mich mit der Thatsache, dass Cinchonidin und Homocinchonidin unter absolut gleichen Verhältnissen gleiches Drehungsvermögen besitzen.

Es verdient aber noch hervorgehoben zu werden, dass Substanzen von derart gleicher Reinheit, dass sie weder im Drehungsvermögen, noch im Schmelzpunkt einen Unterschied erkennen lassen, doch wie früher gezeigt wurde, in ihren Löslichkeitsverhältnissen merklich abweichen können.

Herr Prof. v. Lang hatte die Güte, die Krystallformen der Base sowie ihres Chlorhydrates, u. zw. sowohl der aus Cinchonidin als aus Homocinchonidin dargellten Präparate, zu untersuchen und mir mitzutheilen, dass er vollkommen übereinstimmende Werthe erhielt, welche ausserdem mit den älteren Messungen von Leers, Ann. Chem. Pharm. 82, 147, und Kopp, ebend., insoweit übereinstimmen, dass auch krystallographisch feststeht, die von mir untersuchten Cinchonidinsorten sind identisch mit dem früher unter dem Namen Cinchonidin vorkommenden Alkaloid.

Die Messungen lieferten folgendes Resultat:

„Cinchonidin. Krystallsystem rhombisch.

$$a : b : c = 0 \cdot 6544 : 1 : 0 \cdot 9503.$$

Beobachtete Flächen: 110, 001, 010, 021.

Die Krystalle sind tafelförmig durch Vorherrschen der Flächen 001. Die von Leers beobachteten Krystalle zeigten statt der Fläche 021, die Fläche 011.

Cinchonidinchlorhydrat. Krystallsystem rhombisch.

$$a : b : c = 0 \cdot 7855 : 1 : 0 \cdot 9601.$$

Beobachtete Flächen: 110, 011, 111,

u. zw. sind die Krystalle entweder nach 110 oder 011 verlängert.

Kopp untersuchte unvollständig ausgebildete Krystalle, an welchen er das Doma 011 und nur eine Fläche des Prisma 110 beobachtete, und demzufolge das Salz als monoklinisch beschrieb."

Aus all dem bisher Angeführten geht hervor, dass meine zu wiederholten Malen geäusserte Anschauung begründet war und das Homocinchonidin aus der Reihe chemischer Individuen zu streichen ist; wenn nun trotzdem ein so erfahrener Experimentator wie O. Hesse die Homobase als selbständige chemische Verbindung betrachten konnte, hat dies seinen Grund wohl nur darin, dass er selbst es war, der vor Jahren, gestützt auf Pasteur's Nachweis der Identität der aus dem Cinchonin und

Cinchonidin derivirenden amorphen Umlagerungsproducte, die Isomerie jener zu einer Zeit experimentell bestätigte, wo die unrichtige Cinchoninformel $C_{20}H_{24}N_2O$ als zweifellos galt und er demnach leicht in der Deutung seiner analytischen Ergebnisse beim Cinchonidin irre gehen konnte.

In neuester Zeit fand er nun für eine dem Cinchonin sonst sehr ähnliche Base die Zusammensetzung $C_{19}H_{22}N_2O$ und leitete daraus eine Verschiedenheit ab, die, wie ich hoffe bewiesen zu haben, nicht besteht.

Der controverse Punkt ist hiermit wohl erledigt, damit dürften wohl auch die Bedenken schwinden, die etwa gegen die von mir aufgestellten Formeln des Cinchonins und Cinchonidins noch bestehen sollten.

Über das Chinin.

Von Zd. H. Skraup.

(1. Mittheilung.)

Aus dem Laboratorium des Prof. Lieben.

Die Resultate, die vermittelst Einwirkung oxydirender Agentien auf das Cinchonin und Cinchonidin von mir (diese Akad. Ber. 1878, Juli-Heft, 2. Abth.) erzielt wurden, legten es nahe, den Verlauf derselben Reactionen beim Chinin einer Untersuchung zu unterziehen.

Nachdem nun aber bei den erstgenannten Alkaloiden sich herausgestellt hat, dass die allgemein acceptirten Formeln derselben der factischen Zusammensetzung nicht entsprechen, erschien es um so nothwendiger, auch das Chinin der analytischen Prüfung zu unterwerfen, als auch die in der Literatur angeführten Analysendaten dieses wichtigen Alkaloides nur zum geringen Theil glatt zu den berechneten Werthen der Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2$ passen; hat doch vor langer Zeit Laurent für dasselbe die Formel $C_{19}H_{22}N_2O_2$ vorgeschlagen, nach der das Chinin denselben Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt besässe wie das Cinchonin und Cinchonidin nach meinen neuesten Bestimmungen.

Als Material zu dieser Untersuchung diente eine Reihe von Chininpräparaten (freie Base, die beiden Sulfate und das neutrale Chlorhydrat) der hiesigen Sammlung, die ausser etwas fremden Basen auch noch färbende Verunreinigungen enthielten.

Die Beschreibung der Methode, wie ich aus jenen ein reines Präparat erhielt, wie insbesondere die gefärbten, schwierig krystallisirenden Mutterlaugen verarbeitet wurden, dürfte wohl nicht überflüssig sein.

Die Salze, in denen die Sulfate überwogen, wurden vereinigt in viel heissem Wasser gelöst, die möglichst fein mit Wasser

verriebene freie Base zugefügt, sodann einige Zeit unter Zusatz von so viel verdünnter Schwefelsäure gekocht, bis alles gelöst war. Die sauer reagirende Flüssigkeit filtrirt, lieferte schon während des Filtrirens schöne, weisse Krystalle des neutralen Sulfates, und eine zweite Krystallisation von fast derselben Reinheit lieferte die gelbliche Mutterlauge nach dem Eindampfen am Wasserbade, indem sie noch heiss mit reiner Kalilauge grossentheils abgestumpft wurde. Die nun schon braun gefärbte, durch Abdampfen concentrirte Lösung wurde nun kochend mit Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt; nach kurzer Zeit fielen gefärbte harzige, nach dem Erkalten erstarrende Klumpen heraus, die wesentlich aus Chinin bestehend, den weitaus grössten Theil der Unreinigkeiten mit enthielten, die Lösung wurde hiedurch fast vollständig entfärbt und lieferte nach dem Filtriren mit verdünnter Schwefelsäure sehr schwach angesäuert, beim Erkalten abermals fast ganz weisses neutrales Sulfat.

Indem nun die Mutterlauge desselben abermals concentrirt, mit derselben die Schwefelsäurelösung des früher ausgefällten Chinins wieder vereinigt und in der oben beschriebenen Weise weiter verfahren wurde, gelang es noch immer, ziemlich weisse Krystallisationen zu bekommen. Die späteren, schon dunkler gefärbten wurden in derselben Art gereinigt.

Die letzten tiefbraunen Laugen wurden mit Äther überschichtet, unter Kühlung mit einem starken Wasserstrahl und tüchtigem Schütteln mit etwas überschüssiger Kalilauge versetzt, und sodann stehen gelassen.

Die dunkel weingelb gefärbte ätherische Schicht setzte nach einiger Zeit geringe Mengen eines bräunlichen, krystallisirten Körpers ab, der wahrscheinlich Cinchonin und Cinchonidin enthielt, und wurde dadurch noch etwas lichter.

Sodann wurde der Äther von der wässerigen, dunkelbraunen Flüssigkeit getrennt und in einem Kolben unter stetem Schütteln mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis schwach saure Reaction eintrat. Wurde sodann der Äther abdestillirt, so hinterblieb im Kolben ein sehr weisses Salz, durchzogen von einer gelben Mutterlauge, deren Verarbeitung nach dem Vorstehenden weiter nicht detaillirt zu werden braucht.

Die so erhaltenen Fractionen waren in der Regel rein genug, um zu den weiter unten beschriebenen Oxydationen verwendet zu werden, oder genügte die einmalige Wiederholung obiger Operationen, um so weit zu gelangen; behufs der Analyse musste aber die beschriebene Reinigung noch wiederholt ausgeführt werden. Hiebei habe ich mich überzeugt, dass absolut farblose Chininlösung am leichtesten aus dem Chlorhydrat erhalten werden könne.

Zur Feststellung der Chininformel glaubte ich mich mit der Analyse des Chloroplatinates für den Fall begnügen zu können, dass ich mit den bisherigen Anschauungen übereinstimmende Werthe erhielt.

Das Platindoppelsalz des Chinins ist ziemlich leicht rein darzustellen, verwittert nicht, Eigenschaften, die nur wenig Chininderivaten zukommen, ausserdem differiren bei ihm die für verschiedene Formeln der Base berechneten Zahlen weiter von einander als bei anderen Verbindungen des Alkaloids, wesshalb meine Wahl wohl gerechtfertigt erscheint.

Die Doppelverbindung wurde aus reinem Chinin, wie dasselbe nach dem früher beschriebenen Verfahren gereinigt, schliesslich durch Fällen mit Natronlauge und sorgfältiges Auswaschen gewonnen wurde, in der Art dargestellt, dass eine heisse Lösung desselben in verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid versetzt wurde. Hierauf wurde noch heiss von einer kleinen Menge schon in der Hitze ausgefällten Salzes abfiltrirt.

Nach dem Erkalten war der Boden des Krystallisationsgefässes mit reinen mattgelben Krystallen bedeckt, die weder mit freiem Auge, noch unter dem Mikroskope deutliche Individuen zeigten.

Die Oberfläche der erkalteten Flüssigkeit war mit häutigen Aggregaten bedeckt, welche entfernt wurden. Die Krystalle wurden sodann auf's Filter gebracht, wohl ausgewaschen, und an freier Luft getrocknet.

Die Analysen geschahen mit lufttrockener Substanz, nachdem das Entwässern mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist.

1. 0·4383 Grm. lieferten 0·1147 Grm. Pt
2. 0·5269 „ „ 0·1380 „ Pt
3. 0·4349 „ „ 0·4970 „ CO_2 und 0·1538 Grm. H_2O

4. 0·4320 Grm. lieferten 0·5000 Grm. CO_2 und 0·1490 Grm. H_2O
5. 0·2704 „ „ 0·3028 „ ClAg
6. 0·5498 „ „ 0·6140 „ ClAg

	Berechnet für	Gefunden					
	$C_{20}H_{24}N_2O_2$, $H_2Cl_6Pt+H_2O$	1	2	3	4	5	6
C	31·78	—	—	31·60	31·56	—	—
H	3·71	—	—	3·95	3·83	—	—
Cl	28·21	—	—	—	—	27·69	27·65
Pt	26·22	26·17	26·19	—	—	—	—

Nach Laurent soll das Platinsalz des Chinins sein Krystallwasser erst bei 140° verlieren. Ich kam zu anderen Resultaten.

Das anfänglich zwischen 100 und 105° getrocknete Salz verlor 3·21 Proc., während sich für 1 Mol. H_2O 2·38 Proc. berechnet. Sein Gewicht wurde dann allerdings bei 140° constant, der gesammte Trockenverlust bis zu dieser Temperatur betrug aber 4·49, 4·13 und 3·97 Proc., also etwa so viel als 2 Mol. H_2O entspräche.

Die mit solch hoch getrockneter Substanz ausgeführten Analysen zeigten aber einen viel höheren Kohlenstoff und Platingehalt und einen verminderten Wasserstoffgehalt an, als der wasserfreien Verbindung entspricht; zeigten aber auch, dass beim Trocknen Kohlenstoffverlust nicht stattgefunden hatte. Es scheint daher, dass bei der genannten Temperatur Salzsäure oder in Folge tiefer gehender Zersetzung Wasser abgespalten wurde.

Ziemlich gut stimmende Zahlen lieferte die Wasserbestimmung bei 98°, doch auch hier ist allzu langes Trocknen zu vermeiden, so dass das Chininplatindoppelsalz zu den durch Wärme ziemlich leicht veränderlichen Substanzen gerechnet werden muss.

1. 0·4912 Grm. verloren 2 St. bis 98° getrocknet 0·0127 Grm. H_2O
2. 0·3835 „ „ „ „ „ „ 0·0083 „ „

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{20}H_{24}N_2O_2$, $H_2Cl_6Pt+H_2O$	1.	2.
H_2O	2·38 Proc.	2·58	2·11 Proc.

Die vorliegenden Bestimmungen stimmen vollkommen zur Chininformel $C_{20}H_{24}N_2O_2$, so dass dieselbe wohl keinem Zweifel unterliegen kann, und weitere Analysen als unnöthig erschienen.

Oxydation des Chinins mit Kaliumpermanganat.

Bei dieser waren die früher durch dieselbe Reaction beim Cinchonin und Cinchonidin erzielten Resultate massgebend. Die Muthmassung, hier ähnliche Verhältnisse zu finden, fand in der Angabe Wertheim's, dass bei der Destillation von Chinin mit Kaliumhydroxyd der Retortenrückstand reichliche Mengen von Ameisensäure enthalte, einige Stütze. Es wurden daher von vornherein die Reactionsverhältnisse gerade so gewählt, wie sie sich bei den früher genannten Alkaloiden als am zweckmässigsten erwiesen hatten, bei der Oxydation aber auch noch Kühlung mit Eis beobachtet, weil der hohe Preis des Chinins doppelte Vorsicht erheischte.

Je 5 Grm. im Wasserbad mehrere Stunden getrocknetes Chininsulfat, d. i. das Salz $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4+2H_2O$ wurden mit 13 Ccm. einer 10 Proc. Schwefelsäure in 60 — 70 Ccm. Wasser gelöst. Nach erfolgter Lösung und eventuell vollständigem Erkalten wurde entweder Eis, oder reiner Schnee eingeworfen, oder doch das die Chininlösung enthaltende Gefäss in Wasser und Eis gestellt, hierauf Tropfen für Tropfen 138 Ccm. einer 4 Proc. Chamäleonlösung zugefügt. Die erste Hälfte der Oxydationsflüssigkeit wird sehr rasch, die zweite langsam entfärbt und zwar macht sich der Unterschied sehr augenfällig bemerkbar; dem entsprechend wurde auch der Zufluss regulirt.[1]

Obige Verhältnisse sind derart gewählt, dass auf ein Molekül Chinin 4 At. Sauerstoff zur Wirkung kommen, und dass so viel H_2SO_4 anwesend ist, um das Kalium vollständig als neutrales Sulfat zu binden.

Nach beendeter Oxydation reagirt die Flüssigkeit neutral bis sehr schwach alkalisch. Vermittelst einer Saugpumpe wurde dieselbe von dem Manganniederschlag getrennt; wobei das

---

[1] Das Kühlen mit Eis hat den Vortheil, dass man auch in concentrirteren Lösungen operiren kann, ohne secundäre Processe fürchten zu müssen. Diese Modification dürfte auch bei der Darstellung des Cinchotenins und Cinchotenidins von Vortheil sein, da, wie ich schon früher einmal hervorhob, beim Eindampfen der Lösungen jene erheblich verändert werden.

Aufsteigen von Kohlensäurebläschen in geringem Grade wahrnehmbar war.

Wässerige Flüssigkeit. Dieselbe ist immer nur sehr licht gelb gefärbt, wird auf Zusatz von Schwefelsäure etwas dunkler, durch Kalilauge vollständig entfärbt, ohne dass sich irgend etwas abscheidet. Die Prüfung auf Ammoniak und auf Salpetersäure gab ein vollständig negatives Resultat, ebenso konnte Oxalsäure mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden.

Am Wasserbad eingedampft, schieden sich nur wenige Flocken einer organischen Substanz ab, der Rückstand enthielt aber reichliche Mengen einer Silberlösung reducirenden Substanz, ausserdem einen geringen Antheil eines durch Kupferacetat fällbaren Körpers, der durch Behandlung des grünlichen Niederschlages mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen als bräunlichharzige Masse erschien, deren Menge überdies eine weitere Untersuchung unthunlich machte.

Die am Wasserbad etwas eingeengte wässerige Lösung mit Schwefelsäure destillirt, gab ein deutlich sauer reagirendes Destillat, das Silberlösung reducirte und nach dem Absättigen mit Barytwasser und Eindampfen über Schwefelsäure gestellt, ein krystallisirtes Salz lieferte, das ziemlich lange Prismen darstellend, von der gewöhnlichen Form des Baryumformiates zwar abwich, aber alle Reactionen desselben lieferte und sich bei der Analyse auch als solches erwies.

Um einen Schluss auf die An- und Abwesenheit anderer flüchtiger Säuren ziehen zu können, wurde einmal die 1. Krystallisation (1) und die letzte eingetrocknete Mutterlauge des Barytsalzes (2), das andere Mal ein Theil des im Ganzen zur Trockene gebrachten Baryumsalzes (3) der Analyse unterworfen.

Die bei 100—105° getrockneton Salze lieferten:

1.	0·4907 Grm.	0·4257 Ba CO_3
2.	0·4081 „	0·3608 Ba CO_3
3.	0·2376 „	0·2375 Ba SO_4 [1]

Berechnet für	Gefunden		
Ba $(COOH)_2$	1.	2.	3.
Ba 60·35	60·04	61·48	59·00

[1] Durch Fällung.

Die in 2 und 3 erhaltenen etwas abweichenden Zahlen erklären sich durch die zum Theil anorganischen Verunreinigungen der rohen Barytsalze zwangslos. Es war in 2, das nach dem Glühen leicht zusammengeschmolzen war, Chlor nachweisbar, ebenso in 3.

Immerhin lassen diese Daten keinen Zweifel übrig, dass Ameisensäure und von flüchtigen Säuren nur diese abgespalten wurde, überdies in ansehnlicher Menge, denn 20 Grm. Chininsulfat lieferten 3·2 Grm. Barytsalz.

Zweites Oxydationsproduct. Nach den mit den wässerigen Lösungen gemachten Erfahrungen musste der Manganniederschlag die Hauptmasse der gebildeten, organischen Substanz enthalten, und es gelang auch leicht aus dem durch Waschen mit etwas Wasser und gelindem Pressen von der Hauptmasse der anhängenden Salze befreiten Filterrückstand durch wiederholtes Auskochen mit sehr verdünntem Weingeist (1 Vol. starker Alkohol 2 Vol. Wasser) und Abdestilliren auf ein kleines Volum, bis eben die Abscheidung eines festen Körpers beginnt, ein gut krystallisirtes Product zu erhalten, das nach dem Filtriren und Waschen mit Alkohol in dem es so gut wie unlöslich ist, der aber färbende Verunreinigung entfernt, und nochmaligem Umkrystallisiren aus kochendem, verdünntem Alkohol vollkommen rein erhalten wird.

Die Mutterlaugen werden am besten in der Art verarbeitet, dass das durch Abdampfen gewonnene, stets bräunliche Product in gelinder Wärme in der eben nothwendigen Menge Kalilauge gelöst und sodann Kohlensäure eingeleitet wird. Die Substanz fällt so weit rein heraus, dass ein höchstens zweimaliges Umkrystallisiren zu ihrer völligen Reinigung genügt.

Die reine Verbindung stellt hübsche, weisse Prismen dar, die auch in heissem Wasser schwierig löslich sind, von Äther nicht aufgenommen werden. Das beste neutrale Lösungsmittel ist verdünnter Alkohol, der es aber nur in der Hitze, immer noch spärlich, aufnimmt, nach dem Erkalten zum weitaus grössten Theil wieder fallen lässt.

Verdünnte Alkalien und Säuren lösen sie mit Leichtigkeit, schwieriger Ammoniak. Die sehr verdünnte Schwefelsäurelösung

sowie auch die wässerig-alkoholische besitzen blaue Fluorescenz.[1] Die kalische, sowie ammoniakalische Lösung liefern bei langsamer Verdunstung unter Mitwirkung der atmosphärischen Kohlensäure sehr gut ausgebildete derbe Prismen. Die wässerige Lösung wird nur von Silber und Kupfersalzen gefällt, beide Niederschläge sind krystallinisch, der erste weiss und sehr beständig, der zweite licht grünlichblau gefärbt; beide ähneln ausserordentlich den betreffenden Verbindungen des Cinchotenins und Cinchotenidins wie überhaupt die neue Verbindung mit den genannten Körpern die grösste Ähnlichkeit besitzt. Sie soll daher um diese und ihre Abstammung zu bezeichnen, Chitenin genannt werden.

Das Chitenin gibt mit Chlorwasser und Ammoniak die bekannte grüne Chininfärbung, die auf Zusatz von Ferrocyankalium missfärbig braunroth wird und erinnert auch darin noch an das Chinin, dass es wie dieses linksdrehend ist.

In Alkohol vom sp. G. 0·958 gelöst, war für $l = 2{\cdot}004$ Dcm., $p = 0{\cdot}1093$ und $d = 0{\cdot}9595$,[2] $\alpha = -0°{,}30$; hieraus berechnet sich $[\alpha]_D = -142°{,}7$.

Herr Professor v. Lang hatte die Güte, die Krystallform des Chitenins wie es aus kalischer Lösung anschiesst zu untersuchen, und mir hierüber mitzutheilen: Krystallform rhombisch;

$$a : b : c = 0{,}4582 : 1 : 0{,}5114.$$

Beobachtete Flächen: 010, 110, 011.

Nicht zu langsam erhitzt, schmilzt es unter vorangehender totaler Zersetzung bei 292° uncorr.; im Moment der Verflüssigung tritt lebhafte Gasentwickelung ein.

Die bisher mitgetheilten Eigenschaften, sowie die Entstehung des Chitenins lassen keinen Augenblick zweifeln, dass es identisch ist mit dem von Kerner (Zeitsch. Chem. 1869, S. 593) vor längerer Zeit dargestellten Chininabkömmling, das er Dihydroxylchinin nannte, und dessen berechnete Zusammensetzung, wie die von Kerner erhaltenen Zahlen mit denen des Chitenins sehr nahe zusammenfallen.

[1] Meine früher ausgesprochene Vermuthung, dass reinstes Cinchotenidin keine Fluorescenz-Erscheinungen zeigt, und dass die an meinem Präparate beobachteten, von einem schwierig zu entfernenden Chininderivat herrühren dürften, da ich zur Darstellung jenes, chininhältiges Cinchonidin in Anwendung brachte, ist jetzt wohl ausser Zweifel gesetzt.

[2] Im Laurent'schen Apparat.

Bei 110° getrocknet, verliert das Chitenin Krystallwasser ohne sich zu zersetzen, was aber bei etwas höherer Temperatur sehr leicht der Fall ist. Im wasserfreien Zustand ist es ziemlich hygroskopisch, so dass sehr rasches Wägen erforderlich ist.

Die Analyse der Trockensubstanz ergab:

1. 0·2035 Grm. lieferten 0·4940 Grm. CO_2 und 0·1170 Grm. H_2O
2. 0·2303 „ „ 0·5648 „ „ „ 0·1327 „ „
3. 0·2458 „ „ 0·6028 „ „ „ 0·1441 „ „
4. 0·2399 „ „ 0·5767 „ „ „ 0·1375 „ „
5. 0·2923 „ „ 22·5 Ccm. N bei 14·7° und 739·2 Mm. [1]

Hieraus berechnet sich:

	1	2	3	4	5
C	66·30	66·88	66·88	66·82	—
H	6·39	6·40	6·51	6·49	—
N	—	—	—	—	8·77

	Berechnet für Dihydroxylchinin	Im Mittel gefunden Kerner	Skraup	Berechnet für Chitenin $C_{19}H_{22}N_2O_4$
C	67·04	66·80	66·72	66·66
H	7·26	7·40	6·45	6·43
N [2]	7·82	8·02	8·77	8·19
O	17·88	17·78	18·06	18·72

Die Krystallwasserbestimmungen lieferten aus:

1. 0·2450 Grm. Substanz 0·0415 Grm. H_2O
2. 0·2777 „ „ 0·0478 „ H_2O
3. 0·2979 „ „ 0·0521 „ H_2O
4. 0·2898 „ „ 0·0499 „ H_2O

	1	2	3	4	Mittel	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_4+4H_2O$
H_2O	16·93	17·06	17·49	17·25	17·16	17·39

[1] Die Stickstoffbestimmung erforderte grosse Vorsicht. Nur bei sehr langsamer Verbrennung resultirte obiger Werth, bei sonst gut geleiteten Operationen immer grössere Procentzahlen, so 9·17 Proc., 9·20 Proc., 9·40 Proc.

[2] Kerner dürfte den N wohl nach Varrentrapp-Will bestimmt haben, eine Methode, die erfahrungsgemäss niedrigere Procentzahlen liefert.

Kerner fand für das Krystallwasser im Mittel 16·92 Proc.

Die Entstehung des Chitenins erklärt sich in folgender Weise:

Chinin		Chitenin		Ameisensäure
$C_{20}H_{24}N_2O_2+O_4$	$=$	$C_{19}H_{22}N_2O_4$	$+$	CH_2O_2

ist also der des Cinchotenins und Cinchotenidins ganz analog.

Mit dieser Gleichung stimmen die Reactionsverhältnisse sehr befriedigend.

Die Menge des verbrauchten Sauerstoffes war von vorneherein obigem Verhältnisse entsprechend gewählt.

Die Ausbeuten an den zwei Reactionsproducten bestätigen überdies gleichfalls den Verlauf des Processes; 20 Grm. Chininsulfat (+ 2 Mol. H_2O) lieferte bis 12·9 Grm. rohes Chitenin und 3·2 Grm. Baryumformiat, d. i. 70 Proc., resp. 44 Proc. der von der Theorie erforderten Quantität.

Ein Versuch wurde mit verminderten Mengen von Chamäleonlösung angestellt, u. z. derart, dass auf 1 Mol. Chinin 3 O zur Wirkung kamen. Hierbei entstand gleichfalls Ameisensäure, aber nur wenig Chitenin, dafür viel eines in Alkohol leicht, nicht aber in Alkalien und Äther löslichen Körpers, der desshalb nicht unverändertes Chinin sein konnte. Seine Untersuchung scheiterte an dem Umstand, dass er nicht genügend rein erhalten wurde, da seine Lösungen immer gummiartig eintrockneten.

Wahrscheinlich hat bei seiner Entstehung von den bei der Chiteninbildung gleichzeitig wirkenden Reactionen, Abspaltung von Ameisensäure und Eintritt von Sauerstoff in das restliche Molekül nur ein oder die andere theilgenommen. Wahrscheinlich dürften derartige Zwischenproducte auch aus den andern zwei Chinabasen darstellbar sein.

Zur Bestätigung der Chiteninformel dienen noch folgende Derivate desselben:

Chiteninchloroplatinat. Die verdünnt salzsaure Lösung des Chitenins wird durch Platinchlorid in der Kälte weisslichgelb gefällt, der Niederschlag schmilzt in der Hitze und löst sich leicht auf. Bei längerem Stehen fallen dann sehr gut ausgebildete Blätter heraus, die dem Platinsalz des Cinchotenidins sehr ähnlich, nur etwas lichter gefärbt sind. Aus der Mutterlauge desselben schossen bei langsamem Verdunsten tafelförmige, etwas

dunkler gefärbte Krystalle, die Herr Prof. v. Lang zu messen die Güte hatte. (Siehe weiter unten.) Das einmal auskrystallisirte Salz ist in Wasser, sowie in sehr verdünnter Salzsäure sehr schwer löslich.

Die sorgfältig mit Filtrirpapier getrocknete Verbindung lieferte folgende Zahlen:

1. 0·4327 Grm. gaben 0·4475 Grm. CO_2 und 0·1468 Grm. H_2O
2. 0·4299 „ gaben 0·4480 „ CO_2 „ 0·1470 „ H_2O
3. 0·3329 „ gaben 0·3470 „ ClAg „ 0·0025 „ Ag
4. 0·3989 „ verloren bis 140° getrocknet 0·0276 H_2O und gaben 0·0968 Grm. Pt
5. 0·4339 Grm. verloren bis 140° getrocknet 0·0309 Grm. H_2O
6. 0·3746 „ gaben 0·0903 Grm. Pt
7. 0·4065 „ gaben 0·0986 „ „

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C	28·20	28·42	—	—	—	—	—
H	3·76	3·79	—	—	—	—	—
Cl	—	—	26·04	—	—	—	—
Pt	—	—	—	24·26	—	24·10	24·25
H_2O	—	—	—	6·76	7·12	—	—

Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_4 . H_2Cl_6Pt + 3H_2O$		Gefunden im Mittel
C	28·21	28·31
H	3·71	3·78
Cl	26·36	26·04
Pt	24·50	24·20
$3H_2O$	6·68	6·94.

Erwähnt sei noch, dass die Verbindung beim Trocknen lebhaft orangeroth gefärbt wird und auch nach demselben beim Erhitzen stark decrepitirt.

Nach Herrn Prof. v. Lang's Messungen krystallisirt das Chloroplatinat rhombisch: $a : b : c = 0{,}9046 : 1 : 1{\cdot}8668$.

Beobachtete Formen: 001, 110, 111. Die Krystalle sind tafelförmig durch Vorherrschen der Flächen 001.

Chiteninsulfat. Zur Darstellung desselben wurden 2 Mol. Chitenin in 1 Mol. H_2SO_4 gelöst und die Lösung durch Abdampfen concentrirt; nach einigem Stehen bildete sich eine

reichliche Krystallisation von prismatischen Individuen, die mit wenig Wasser gewaschen, sich als vollkommen reines Chitenin erwiesen. Die Mutterlauge desselben über Schwefelsäure gestellt, trocknete gumös ein.

Die Bildung von Neutralsalz im gewöhnlichen Sinne des Wortes hatte also nicht stattgefunden, und der gummiartige Rückstand musste ein saures Salz enthalten. Dasselbe wurde leicht krystallisirt erhalten, als es in heissem verdünntem Alkohol gelöst wurde. Schon während dem Filtriren schossen äusserst feine Prismen an, deren Menge sich während des Erkaltens noch vermehrte, und die dann rundliche Gruppen von nahezu gallertartigem Ansehen bildeten. Das Salz ist in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich, letzterer liefert es beim Verdunsten in gut ausgebildeten Prismen.

Das lufttrockene Salz lieferte:

0·3140 Grm. verloren bis 120° erhitzt, wobei sie schwach gelb wurden und an den Rändern schmolzen, 0·0568 Grm. H_2O und gaben 0·0983 Grm. Ba SO_4

Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O_4)_3(H_2SO_4)_2+15H_2O$		Gefunden
H_2SO_4	13.25 Pct.	13.16 Pct.
H_2O	18·08	18·09.

Wird das Salz mit etwas verdünnter Schwefelsäure gelöst, am Wasserbad eingedampft und dann auf etwa 110° erhitzt, so resultirt eine Schmelze, die nach dem Zersetzen mit Ätzbaryt, Fällen mit Kohlensäure, ein wenig gefärbtes Filtrat liefert, das nicht mehr die Spur Chitenin, sondern einen röthlichbraunen, in Wasser sehr leicht löslichen Körper enthält, der zweifellos das isomere Umwandlungsproduct, das Chitenicin, ist.

Chiteninsilber. Der durch Fällen einer wässerigen oder verdünnt alkoholischen Chiteninlösung mit Silbernitrat entstehende silberhältige Körper ist schon erwähnt worden. Derselbe, der in heissem Wasser überaus schwer löslich ist, wurde nicht weiter untersucht, dafür ein Chiteninsilber unter Bedingungen dargestellt, die den Eintritt von möglichst viel Silberatomen in das Chitenin hoffen liessen.

Es hat sich gezeigt, dass, wenn eine ammoniakalische Chiteninlösung auch mit überschüssigem Silbernitrat gefällt wird, sie unter Umständen einen Niederschlag liefert, der neben der Silberverbindung auch freies Chitenin enthält. Jene wird aber völlig rein erhalten, wenn eine, am besten schwach alkoholische Chiteninlösung mit einer Lösung von Silbernitrat versetzt wird, der auf je 1 Mol. $AgAO_3$, nach Zusatz von etwas Ammoniumnitrat, 1 Mol. NH_3 zugefügt wurde. Das Verhältniss wurde weiters noch so gewählt, dass auf ein Molekül des Chininderivates mindestens 4 Atom. Ag zur Wirkung kommen konnten.

Der nach einigem Stehen vollkommen abgesetzte Niederschlag bildet zarte, blendendweisse Fäden, die sich leicht verfilzen. Nach sorgfältigem Auswaschen über H_2SO_4 getrocknet, wobei an den Rändern schwache Braunfärbung eintrat, ergab die Verbindung bei der Analyse:

0·3480 Grm. lieferten 0·6356 Grm. CO_2, 0·1474 Grm. H_2O und 0·0822 Ag.

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2O_4Ag$	Gefunden
C	50·77	49·81
H	4·67	4·70
Ag	24·05	23·62

Trotz des ziemlich niedrig gefundenen Kohlenstoffgehaltes ist nicht zu verkennen, dass das Chitenin nur ein durch Ag ersetzbares Wasserstoffatom besitzt.

Chiteninkupfer. In ähnlicher Weise, wie oben beschrieben, versuchte ich auch mit Hilfe ammoniakalischer Lösungen die möglichst kupferreiche Verbindung darzustellen. In der Kälte fällt ein sehr fein krystallinischer Niederschlag heraus, der augenblicklich beim Erhitzen sich zersetzt, in der Art, dass Kupferoxyd gefällt, und Chitenin wieder in Freiheit gesetzt wird, um so leichter, je mehr Ammoniak anwesend ist. Eine verhältnissmässig kleine Menge Chitenin kann so aus beträchtlichen Mengen ammoniakalischer Kupferlösung das Kupferoxyd vollständig fällen. Wahrscheinlich enthält auch diese Verbindung, sowie die aus saurer Lösung herausfallenden zwei Metallderivate auch nur je einen metallsubstituirten Wasserstoff.

An anderer Stelle (Berl. Ber. f. 1879, 1107) habe ich hervorgehoben und begründet, in welcher Weise die mit merkwürdiger Übereinstimmung beim Chinin, Cinchonin und Cinchonidin verlaufenden Oxydationen mit Kaliumpermanganat erklärt werden können.

Der Vollständigkeit halber mag hier nur noch erwähnt werden, dass Alles dafür spricht, dass auch beim Chinin eine Methoxylgruppe es ist, die die Bildung der Ameisensäure verursacht, dass andererseits Gründe vorliegen, im Chinin eine Hydroxylgruppe anzunehmen, so dass die Entstehung des Chitenins, dem seiner Silberverbindung nach höchst wahrscheinlich auch mindestens eine OH Gruppe zukommt, versinnbildlicht werden kann durch die Gleichung:

$$\underset{\text{Chinin}}{C_{19}H_{20}N_2 \begin{matrix} OCH_3 \\ OH \end{matrix}} + O_4 = \underset{\text{Chitenin}}{C_{19}H_{20}N_2O_2 \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}} + \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2}$$

Ausführlich soll das in Vorstehendem angedeutete besprochen werden, wenn auch die durch Chromsäure aus dem Chinin entstehenden Oxydationsproducte genauer als bisher erforscht sind.

Die werthvolle Unterstützung, die Herr philos. cand. A. Meissner dieser Arbeit zu Theil werden liess, macht es mir zur angenehmen Pflicht, ihm hiefür meinen besten Dank zu sprechen.

Über die Unterchlorsalpetersäure von Gay-Lussac.

Von **Heinrich Goldschmidt** stud. phil

Im Jahre 1846 veröffentlichte Baudrimont[1] eine Arbei über das Königswasser, in welcher er angibt, durch Destillation dieser Flüssigkeit einen Körper von der Zusammensetzung NO_3Cl_2 (O=8) erhalten zu haben. Er nannte diese Verbindung Chlorsalpetersäure. Zwei Jahre später wiederholte Gay-Lussac[2] die Versuche Baudrimont's, kam aber zu einem anderen Resultate. Die Analyse der Substanz, die er bekam, als er Königswasser im Wasserbade erwärmte, und die er mittelst einer Kältemischung von Eis und Kochsalz condensirte, stimmte annähernd auf die Formel NO_2Cl_2 (O=8). Er fasste diese Verbindung als Untersalpetersäure, NO_4, auf, in der zwei Atome Sauerstoff durch zwei Atome Chlor ersetzt sind, und nannte sie dem entsprechend Unterchlorsalpetersäure *(acide hypochloronitrique)*. Ausser dieser Verbindung erhielt er freies Chlor und nach längerem Erwärmen chlorsalpetrige Säure, den Körper, den wir heute Nitrosylchlorid nennen.

Die Unterchlorsalpetersäure, nach der jetzigen Schreibweise $NOCl_2$, habe ich zum Gegenstande einer Untersuchung gewählt. Obschon an der Existenz dieser Verbindung mehrfach gezweifelt wurde, schien es mir wohl möglich, dass in der Untersalpetersäure Sauerstoff durch Chlor ersetzt wird. Eine solche Verbindung hätte dann als Ausgangspunkt dienen können für eine Reihe anderer, in denen Stickstoff mit einer geraden Anzahl von Valenzen auftritt. Andererseits dürfte der Siedepunkt —7° C., wie ihn Gay-Lussac anführt, kaum einer solchen Verbindung zukommen.

[1] Ann. de chim. et de phys. 3. sér. T. XVII Ann. Chem. LIX 87.
[2] Ann. de chim. et de phys. 3. sér. T. XXIII Ann. Chem. LXVI 213.

Wir sehen, dass immer, wenn O durch zwei Atome Cl ersetzt wird, der Siedepunkt beträchtlich in die Höhe gerückt wird. So siedet SO_2 bei —10°, $SOCl_2$, das Thionylchlorid, bei 78°, C_2H_4O, Aldehyd, bei 21°, $C_2H_4Cl_2$, Aethylidenchlorid, bei 59°. Es wäre also zu erwarten, dass ein Körper $NOCl_2$ über 22°, dem Siedepunkte der Untersalpetersäure, zu kochen beginnt. Weiter ist es auch befremdlich, dass $NOCl_2$ fast denselben Siedepunkt haben soll wie NOCl, das nach Tilden bei —8°, nach Müller bei—5° siedet. Es schien mir also auch möglich, dass das, was Gay-Lussac Unterchlorsalpetersäure nannte, ein Gemenge verschiedener Körper, kein chemisches Individuum sei. Diese Vermuthung hat schon Kraut[1] ausgesprochen, der $NOCl_2$ für Nytrosylchlorid, das Chlor absorbirt enthält, ansieht.

Ich begann meine Versuche damit, dass ich die Destillation von Königswasser nach der Vorschrift von Gay-Lussac ausführte. Ich verwendete ein Gemenge von drei Raumtheilen Salzsäure mit einem Raumtheil Salpetersäure. Das specifische Gewicht der Salzsäure betrug 1·16, das der Salpetersäure 1·36. Diese Flüssigkeit wurde in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt; das sich entwickelnde Gas wurde erst durch eine leere Flasche geleitet, damit mitgerissene Säure sich absetzen konnte, dann durch ein Chlorcalcium-Rohr, und aus diesem in das Condensationsgefäss. Als solches benutzte ich immer ein kleines Kölbchen, dessen Hals an einer Stelle etwas ausgezogen war. Zur Abkühlung verwendete ich eine Kältemischung von Eis und krystallisirtem Chlorcalcium.

Mit Eis und Kochsalz konnte in Anbetracht der hohen Sommertemperatur nicht die nöthige Kälte erzielt werden. Da sich am Eingangsrohre und an der Mündung des Kölbchens immer viel Feuchtigkeit niederschlug, verstopfte ich letztere mit Watte, um das Eindringen von Wasser zu verhüten. Der ganze Apparat war unter einem sehr gut ziehenden Herdmantel aufgestellt.

Wenn sich in dem Kölbchen eine hinreichende Menge Flüssigkeit condensirt hatte, wurde das Einleitungsrohr herausgezogen und das Kölbchen an der ausgezogenen Stelle zuge-

[1] Gmelin-Kraut I (2) pag. 563.

schmolzen und hierauf gewogen. Um das Condensationsprodukt analysiren zu können, brachte ich es sodann in einen halb mit Wasser gefüllten Cylinder, auf den ein eingeriebener Glasstöpsel vollkommen luftdicht passte und zerbrach durch Schütteln das Kölbchen. Das Wasser enthielt dann HNO_3, HNO_2 und HCl. Die Flüssigkeit wurde nun auf ein bestimmtes Volumen verdünnt, und in aliquoten Theilen das Chlor mit einer titrirten Silberlösung bestimmt. Als Indicator verwendete ich nach Mohr's Methode eine Lösung von neutralem chromsauren Kali. Die Neutralisation bewirkte ich durch Versetzen mit reinem kohlensauren Kalk, solange sich noch etwas davon löste.

Dreimal wurden verschiedene Mengen des Condensationsproductes der Analyse unterworfen. Versuch 1 und 3 wurden mit frisch bereitetem Königswasser unternommen, Versuch 2 mit dem Königswasser, das schon zu Versuch 1 gedient hatte.

Versuch 1. Gewicht der condensirten Flüssigkeit 1·041 Gr. Die Zersetzungsproducte mit Wasser wurden auf 255 Cc. verdünnt, zweimal gemessene Mengen davon mit $AgNO_3$ titrirt.

a) 45 Cc. erforderten 0·60061 Gr. $AgNO_3$, die ganze Menge also 3.4034 Gr., entsprechend 0·7107 Gr. Cl.

b) 60 Cc. erforderten 0·7980 Gr. $AgNO_3$, die ganze Menge 3·3915 Gr., die entsprechende Chlormenge ist 0·7082 Gr.

Versuch 2. Gewicht der condensirten Flüssigkeit 0·4775 Gr. Die wässerige Lösung wurde, auf 500 Cc. verdünnt, zweimal analysirt.

a) 60 Cc. erforderten zur vollständigen Fällung 0·167 Gr. $AgNO_3$, die Totalmenge, 1·39166, dem entsprechen 0·2906 Gr. Cl.

b) 45 Cc. wurden mit 0·12485 Gr. $AgNO_3$ gefällt, Totalmenge des zur Füllung erforderten $AgNO_3$ 1·3872 Gr., Chlorgehalt 0·2897 Gr.

Versuch 3. Gewicht der untersuchten Substanz 0·593 Gr. Die Flüssigkeit wurde, auf 500 Cc. gebracht, dreimal analysirt.

a) 60 Cc. erforderten 0·22936 Gr. $AgNO_3$, die Gesammtmenge also 1·9114 Gr., dies entspricht 0·3991 Gr. Cl.

b) 40 Cc. brauchten 0·15326 Gr. $AgNO_3$, demnach die Gesammtmenge 1·9158 Gr., entsprechend 0·4001 Gr. Chlor.

c) 100 Cc. brauchten zur Fällung 0·38227 Gr. $AgNO_3$, die ganze Flüssigkeit also 1·9114 Gr., entsprechend 0·3991 Gr. Cl.

Daraus berechnet sich der Chlorgehalt in Procenten ausgedrückt.

Vers. 1	Vers. 2	Vers. 3	$NOCl_2$
68·23%	60·77%	67·36%	70·3%

Bei keinem der drei Versuche erhielt ich also eine Substanz, die den Chlorgehalt der Unterchlorsalpetersäure erreicht hätte. Übrigens hat auch Gay-Lussac niemals einen so hohen Chlorgehalt gefunden, die Zahl, die bei ihm der berechneten am nächsten kommt ist 69·47. Was den geringen Chlorgehalt beim zweiten Versuch betrifft, den ich mit schon gebrauchtem Königswasser unternommen hatte, so stimmt dies mit den Angaben von Gay-Lussac überein, der fand, dass bei längerem Erwärmen des Königswassers sich weniger Unterchlorsalpetersäure und mehr Nitrosylchlorid bilde.

Durch diese Versuche hatte ich mich überzeugt, dass man beim Operiren mit einem frisch bereiteten Säurengemenge ein Product erhält, das angenähert der Zusammensetzung der Unterchlorsalpetersäure entspricht. Ich versuchte nun, ob sich nicht das rohe Condensationsproduct durch fractionelle Destillation in mehrere Substanzen zerlegen lasse. Zu dem Zwecke verwendete ich als Condensationsgefäss einen langhalsigen Kolben von ungefähr 40 Cc. Inhalt, an dessen Halse ein rechtwinkelig gebogenes Rohr angeschmolzen war. Zur Entwicklung der Gase benützte ich den oben beschriebenen Apparat. Nachdem der Kolben ungefähr zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt war, wurde er durch einen Kork verschlossen, in den ein Thermometer eingesetzt war; das seitliche Rohr wurde in ein solches gekühltes Kölbchen getaucht, wie ich es bei meinen ersten Versuchen beschrieben, und die Kältemischung sodann vom Condensationsgefäss entfernt. Die Flüssigkeit begann sogleich heftig zu sieden, und es gingen zuerst Dämpfe über, die sich nicht condensiren liessen. Hierauf verdichtete sich etwas Flüssigkeit, worauf das Sieden weniger stürmisch wurde. Nun wechselte ich die Vorlage und wiederholte dies, als die letzten Theile der Flüssigkeit übergingen, noch einmal. Die drei so erhaltenen Fractionen wurden auf ihren Chlorgehalt untersucht. Ich verfuhr dabei gerade so, wie früher.

Fraction 1. Gewicht der Substanz 0·323 Gr. Nach der Zersetzung mit Wasser wurde die Flüssigkeit auf 500 Cc. verdünnt. Es wurden zwei Titrirungen vorgenommen.

a) 50 Cc. brauchten zur vollständigen Fällung 0·0911 Gr. $AgNO_3$, die ganze Menge 0·911 Gr., entsprechend 0·1902 Gr. Chlor.

b) 75 Cc. erforderten 0·13666 Gr. $AgNO_3$, die Gesammtmenge 0·9109 Gr., entsprechend 0·1902 Gr. Cl.

Fraction 2. Gewicht der Substanz 0·181 Gr. Die Flüssigkeit wurde, auf 250 Cc. verdünnt, zweimal analysirt.

a) 50 Cc. brauchten 0·0987 Gr. $AgNO_3$, die ganze Menge demnach 0·4935 Gr., dem entsprechend 0·103 Gr. Chlor.

b) 65 Cc. brauchten 0·1282 Gr. $AgNO_3$, die ganze Flüssigkeit 0·4932 Gr., entsprechend 0·103 Gr. Cl.

Fraction 3. Gewicht der Substanz 0·1525 Gr. Die Flüssigkeit wurde auf 250 Cc. verdünnt. 82 Cc. wurden titrirt. Diese brauchten 0·13497 Gr. $AgNO_3$, die ganze Menge demnach 0·4115 Gr., dies entspricht 0·086 Gr. Cl.

Der Chlorgehalt nimmt in den einzelnen Fractionen stetig ab, und nähert sich dem des Nitrosylchlorid's, wie die Vergleichung der Chlorprocente zeigt.

Fraction 1	Fraction 2	Fraction 3	NOCl
58·89%	56·91%	56·39%	54·2%

Die Temperatur, bei der die einzelnen Fractionen übergingen, konnte ich leider nicht bestimmen, da die ganze Destillation eher beendet war, bevor das Quecksilber nur unter 0 sank.

Dass das Condensationsproduct ein Gemenge verschiedener Körper ist, erscheint durch diesen Versuch bewiesen. Es sind nun aber drei Fälle möglich. Entweder ist es ein Gemenge von Nitrosylchlorid mit Chlor, wie dies Kraut vermuthet, oder es ist ein Gemenge von Unterchlorsalpetersäure mit etwas Nitrosylchlorid, oder endlich ein Gemenge von allen drei Körpern. Der zweite Fall wäre dann möglich, wenn die Siedepunctsangabe von Müller die richtige wäre. Ein sicheres Kriterium ist in diesem Falle die Gasdichte. Das specifische Gewicht des Dampfes der reinen Unterchlorsalpetersäure berechnet sich zu 3·495, das eines ihr entsprechenden Gemenges von zwei Molekülen Nitrosylchlorid

und einem Molekül Chlor würde zwei Drittel dieses Werthes betragen, also 2·33. Auch für ein beliebiges Mengenverhältniss lässt sich das specifische Gewicht berechnen, wenn nur der Chlorgehalt bekannt ist. Ich beschloss also das specifische Gewicht des Körpers in Dampfform zu bestimmen. Ich benützte dazu einen kleinen Ballon mit langem, engem Halse, in den ein Glasstöpsel luftdicht eingeschliffen war. Die Herstellung dieses Apparates hatte Herr von Garzarolli, Assistent am hiesigen chemischen Institute, die Liebenswürdigkeit zu übernehmen, und spreche ich ihm hiefür, sowie für alle die Aufmerksamkeit, die er dieser Arbeit zugewendet hat, an dieser Stelle meinen innigsten Dank aus.

Die Capacität des Ballons betrug 46·2 Cc., mit Luft gefüllt wog er bei einer Temperatur von 20·3° und einem Barometerstande von 724·75 Mm. 22·4408 Gr. Nach Abzug der darin befindlichen Luft betrug sein Gewicht also 22·3878 Gr. Zuerst versuchte ich es, das specifische Gewicht der Königswassergase zu bestimmen, ohne vorher eine Condensation vorzunehmen. Ich verfuhr dabei folgendermassen.

Die Gase, die auf die oben beschriebene Art und Weise entwickelt und getrocknet waren, wurden durch ein dünnes Rohr, das in den Hals des Ballons gesteckt war und bis auf den Boden desselben reichte, in denselben geleitet. Der Ballon selbst befand sich im Wasser, dessen Temperatur durch ein hinein hängendes Thermometer gemessen werden konnte. Nachdem die Gase 20 Minuten bis eine halbe Stunde den Ballon durchströmt hatten, wurde derselbe sammt dem Wassergefässe, in dem er sich befand, langsam herabgesenkt, bis endlich das Einleitungsrohr aus dem Halse entfernt war. Dadurch, dass ich das Herabsenken sehr langsam vornahm, bewirkte ich, dass der Raum, den das Rohr eingenommen hatte, durch Dampf und nicht durch Luft ausgefüllt wurde. Nun wurde der Glasstöpsel aufgesetzt und die Temperatur des Bades abgelesen. Nach der Wägung des Ballons wurde der Verschluss unter Wasser entfernt. Dasselbe zersetzte die Gase und löste die Zersetzungsproducte vollständig, so dass zuletzt das ganze Gefäss mit Wasser erfüllt war. Es wurde dann auf die gewöhnliche Weise der Chlorgehalt in demselben festgestellt. Ich habe so dreimal das specifische Gewicht der Gase bestimmt.

Ich bezeichne das Gewicht des im Ballon befindlichen Dampfes mit *p*, die Temperatur des Bades mit *t*, den Barometerstand nach Beendigung des Einleitens mit *b*, das gefundene specifische Gewicht mit *s*.

	p	*t*	*b*	*s*
1.	0·1264 Gr.	21°	734 Mm.	2·358
2.	0·1274 „	22°	734·75 Mm.	2·385
3.	0·1260 „	21·5°	736·5 Mm.	2·350

Bei der Bestimmung des Chlorgehaltes verfuhr ich so, dass ich die Flüssigkeit jedesmal auf 500 Cc. verdünnte und mit zwei gemessenen Mengen Titrirungen vornahm.

Versuch 1 *a)* 100 Cc. brauchten 0·0973 Gr. $AgNO_6$, die Totalmenge 0·4865 Gr., dem entsprechen 0·1018 Gr. Chlor.

b) 60 Cc. erforderten 0·0583 Gr. $AgNO_3$, entsprechend 0·4859 Gr. für die ganze Menge, Chlorgehalt 0·1015 Gr.

Versuch 2. *a)* 60 Cc. erforderten 0·05983 Gr. $AgNO_3$, die gesammte Flüssigkeit 0·4986 Gr., entsprechend 0·1041 Gr. Chlor.

b) 110 Cc. brauchten 0·1097 Gr. $AgNO_3$, die ganze Menge also 0·4986 Gr., entsprechend 0·1041 Gr. Chlor.

Versuch 3. *a)* 50 Cc. erforderten zur Fällung 0·04765 Gr. $AgNO_3$, die ganze Menge 0·4765 Gr., dies entspricht 0·0995 Gr. Chlor.

b) 100 Cc. erforderten 0·0953 Gr. $AgNO_3$, die ganze Menge 0·4765 Gr., entsprechend 0·0995 Gr. Chlor.

In Procenten ausgedrückt haben die untersuchten Gase folgenden Chlorgehalt:

Vers. 1	Vers. 2	Vers. 3
80·5%	81·6%	78·9%

Betrachten wir nun, was für Verbindungen das untersuchte Gasgemenge enthalten kann.

Dass es bloss Unterchlorsalpetersäure und Nitrosylchlorid enthielte, ist des hohen Chlorgehaltes wegen nicht möglich. Es könnte also ein Gemenge von Unterchlorsalpetersäure und freiem Chlor sein, wie dies nach Gay-Lussac zu Beginn der Destilla-

tion der Fall sein soll. Wenn der Chlorgehalt des Gases gegeben ist, lässt sich das Verhältniss, in dem die Moleküle der Säure und des freien Chlors zu einander stehen, und also auch die Dampfdichte leicht berechnen. Wählen wir dazu Versuch 1.

Wir bedienen uns der Gleichung

$$\frac{71+x}{101+x} \cdot 100 = 80 \cdot 5$$

x bedeutet die Menge des freien Chlors, 101 ist das Moleküllargewicht der Unterchlorsalpetersäure, 71 die im Molekül enthaltene Chlormenge $x = 52 \cdot 8$, d. h. auf 101 Theile $NOCl_2$ kommen 52·8 Theile freies Chlor, also auf 4 Moleküle $NOCl_2$ circa 3 Moleküle Cl_2. Einem solchen Gemenge entspricht aber ein specifisches Gewicht 3·049.

Bestünde das Gas aus einem Gemenge von NOCl und Cl_2, wie Kraut es vermuthet hat, so wäre folgende Gleichung anzuwenden:

$$\frac{35 \cdot 5+x}{65 \cdot 5+x} \cdot 100 = 80 \cdot 5$$

$x = 88 \cdot 3$, auf 65·5 Theile NOCl kommen 88·3 Theile freies Chlor, also auf 4 Moleküle NOCl ungefähr 5 Moleküle Chlorgas, daraus berechnet sich das specifische Gewicht zu 2·372, eine Zahl, die mit der gefundenen sehr gut übereinstimmt. Ebenso berechnen sich unter der Annahme, das Gasgemenge bestehe aus NOCl und Cl_2, die Dichten bei den anderen Versuchen zu 2·377 und 2·366, was mit den Ergebnissen der Dampfdichtenbestimmung 2·385 und 2·350 gut übereinstimmt.

Weiter wurde die Dampfdichte des Condensationsproductes, in dem Gay-Lussac die Unterchlorsalpetersäure annimmt, bestimmt. Ich condensirte die Gase im selben Kolben, den ich bei der Fractionirung verwendet hatte. Nachdem derselbe zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt war, wurde er mit einem Korke verschlossen, und das seitliche Rohr in den Hals des Ballons gesteckt, der sich bei den frühern Versuchen in Wasser befand. Dann entfernte ich die Kältemischung und liess die ganze Flüssigkeit in den Ballon hinüber verdampfen, der dann verschlossen und

gewogen wurde, worauf ich den Chlorgehalt seines Inhaltes bestimmte. Es ergab sich folgendes Resultat:

p	*t*	*b*	*s*
0·1226 Gr.	22°	735·5 Mm.	2·315

Zur Fällung der Zersetzungsproducte mit Wasser waren 0·4015 Gr. $AgNO_3$ nöthig, dies entspricht 0·0838 Gr. Cl. Das Gas bestand also zu 68·4% aus Chlor.

Wenn man die Existenz einer Verbindung $NOCl_2$ annimmt, so wäre der Mindergehalt an Chlor durch eine Beimengung von NOCl zu erklären. Das Verhältniss der beiden Körper würde sich aus der Gleichung

$$\frac{71 + 35\cdot5\,x}{101 + 65\cdot5\,x} 1.00 = 68\cdot4$$

ergeben. x = 0·2, es käme also auf 5 Moleküle $NOCl_2$ ein Molekül NOCl, für welches Gemenge sich das specifische Gewicht 3·289 berechnet. Suchen wir dagegen dasselbe für eine Mischung von NOCl und Cl_2, so erhalten wir die Zahl 2·318, die in schönster Übereinstimmung mit der gefundenen, 2·315, steht.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass eine Verbindung $NOCl_2$ sich unter den Destillationsproducten des Königswassers nicht vorfindet. Was Gay-Lussac als Unterchlorsalpetersäure bezeichnete, ist nichts anderes, als Nitrosylchlorid, das freies Chlor in wechselnden Mengen absorbirt enthält.

XVIII. SITZUNG VOM 17. JULI 1879.

Herr Hofrath Freih. v. Burg übernimmt als Alterspräsident den Vorsitz.

Das k. k. Ackerbauministerium übermittelt ein Exemplar der von diesem Ministerium anlässlich der vorjährigen Weltausstellung in Paris herausgegebenen Pläne landwirthschaftlicher Bauten des Kleingrundbesitzes in Österreich.

Das w. M. Herr Hofrath v. Brücke übermittelt die Jahrgänge 1877 und 1878 der von Herrn Prof. Karl Ludwig herausgegebenen „Arbeiten aus der physiologischen Anstalt zu Leipzig."

Das c. M. Herr Prof. H. Leitgeb in Graz übersendet von seinen „Untersuchungen über die Lebermoose" die eben erschienene fünfte Fortsetzung, welche unter Mitwirkung des Herrn M. Waldner, Assistenten am botanischen Institute der dortigen Universität, verfasst ist und die „Anthoceroteen" behandelt.

Herr Gustav Retzius, Professor des Karolingischen Instituts in Stockholm, übersendet sein Werk: „Finska Kranier jämte några Natur- och Literatur-Studier inom andra områden- och Finsk Antropologi". Stockholm 1878. Gr. folio. Geb. mit 28 Tafeln und zahlreichen Abbildungen.

Das w. M. Herr Prof. v. Lang übersendet eine im physikalischen Cabinete der Wiener Universität ausgeführte Arbeit von Herrn Prof. Dr. Franz Exner: „Über die Ursache der Elektricitäts-Erregung beim Contact heterogener Metalle."

Das c. M. Herr Prof. H. Leitgeb in Graz übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Studien über Entwicklung der Farne."

Das c. M. Herr Prof. E. Ludwig übersendet eine Arbeit: „Über die Vertheilung des Arsens im thierischen Organismus nach Einverleibung von arseniger Säure.“

Das c. M. Herr Prof. Stricker übersendet eine Abhandlung: „Beiträge zur Kenntniss der respiratorischen Leistungen des Nervus vagus“, von Herrn stud. med. Julius Wagner aus dem Institute für allgemeine experimentelle Pathologie in Wien.

Das c. M. Herr Prof. Ad. Lieben übersendet eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Herrn Dr. Z. H. Skraup: „Über die Constitution des Cinchonins und Cinchonidins.“

Das c. M. Herr Prof. E Mach in Prag übersendet

1. eine in Gemeinschaft mit H. S. Doubrawa ausgeführte Arbeit: „Beobachtungen über die Unterschiede der beiden elektrischen Zustände“;
2. eine im physikalischen Institute der Prager Universität ausgeführte Arbeit von Herrn Dr. O. Tumlirz: „Über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in Röhren.“

Das c. M. Herr Prof. Ludwig Boltzmann in Graz übersendet eine vorläufige Mittheilung des Herrn Professor Albert v. Ettingshausen: „Über die Magnetisirung von Eisenringen“.

Herr Prof. Dr. Heinrich Streintz in Graz übersendet eine Abhandlung: „Beiträge zur Kenntniss der elastischen Nachwirkung, I.“

Das w. M. Herr Hofrath F. v. Hochstetter überreicht zwei Abhandlungen des Herrn Dr. Fritz Berwerth: „Über Nephrit aus Neu-Seeland“ und „Bowenit aus Neu-Seeland“, mit dem Ersuchen um deren Aufnahme in die Sitzungsberichte.

Das w. M. Herr Hofrath G. Tschermak legt eine in seinem Institute von Herrn M. Schuster ausgeführte Arbeit: „Über die optische Orientirung der Plagioklase“ vor.

Das w. M.: Herr Dir. Dr. Franz Steindachner überreicht eine Abhandlung über neue und seltene Arten von Fischen unter dem Titel: „Ichthyologische Beiträge (VIII).“

Das c. M. Herr Prof. v. Barth überreicht zwei in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

1. „Untersuchungen über das Idrialin“, von Herrn Dr. Guido Goldschmiedt.

2. „Über organische Nitroprusside", von Herrn Oscar Bernheimer.

Herr Prof. v. Barth überreicht ferner eine Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck:

„Über directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren", von den Herren C. Senhofer und C. Brunner.

Herr Professor M. Neumayr überreicht die folgenden vier Aufsätze, für welche er um Aufnahme in den 40. Band der Denkschriften nachsucht:

1. „Geologische Beobachtungen im Gebiete des thessalischen Olymp" von M. Neumayr.

2. „Geologische Untersuchungen im nördlichen und östlichen Theile der Halbinsel Chalkidike" von M. Neumayr.

3. „Geologische Untersuchungen im südwestlichen Theile der Halbinsel Chalkidike" von Leo Burgerstein.

4. „Über den geologischen Bau des Insel Kos und die Gliederung der jungtertiären Binnenablagerungen des Archipel", von M. Neumayr, mit einem Anhang von M. Hörnes.

Herr Prof. Dr. Theodor Meynert überreicht folgende Mittheilung: „Neue Untersuchungen über Grosshirnganglien und Gehirnstamm".

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Academia, Real de Ciencias medicas, fisicas y naturales de la Habana: Anales. Entrega 179. Tomo XVI. Junio 15. Habana, 1879; 8°.

Académie de Médecine: Bulletin. 43ᵉ année, 2ᵉ série. Tome VIII. Nr. 27. Paris, 1879; 8°.

Accademia di scienze, lettere ed arti in Modena. Tomo XVIII. Modena, 1878; gr. 4°.

— R. delle scienze di Torino: Atti. Vol. XIV. Disp. 4ᵃ (Marzo 1879); 8°.

Ackerbau-Ministerium, k. k. in Wien: Pläne landwirthschaftlicher Bauten des Kleingrundbesitzes in Österreich und Text explicatif. Wien, 1878; fol.

Akademie, kaiserlich Leopoldino-Carolinisch-Deutsche der Naturforscher: Leopoldina. Heft XV. Nr. 11—12. Halle a. S. 1879; 4°.

Akademija jugoslavenska znanosti i umietnosti: Rad. knjiga XLVII. U Zagrebu, 1879; 8⁰. — Jugoslavenski Imenik Bilja. Sastavio Dr. Bogoslav Šulek. U Zagrebu, 1879; 8⁰.

Apotheker-Verein, allgem. österr.: Zeitschrift (nebst Anzeigen-Blatt). XVII. Jahrgang, Nr. 20. Wien, 1879; 4⁰.

Astronomische Nachrichten. Band XCV; 11. Nr. 2267. Kiel, 4879; 4⁰.

Bern, Universität: Akademische Gelegenheitsschriften vom Jahre 1878, 65 Stücke 4⁰ & 8⁰.

Budapest, königl. Universität: Akademische Gelegenheitsschriften vom Jahre 1876—78. 9 Stücke 8⁰ & 4⁰.

Central-Commission, k. k. statistische: Statistisches Jahrbuch für das Jahr 1876. 2. Heft. Wien, 1879; 8⁰. — Für das Jahr 1877. 8. Heft. Wien, 1879; 8⁰.

Chemiker-Zeitung: Central-Organ. III. Jahrgang. Nr. 19—22, 24—28. Cöthen, 1879; 4⁰.

École polytechnique: Journal. 45ᵉ Cahier. Tome XXVIII. Paris, Leipzig, Londres, Berlin. Madrid, 1878; 4⁰.

Gesellschaft, königl. böhmische der Wissenschaften in Prag: Sitzungsberichte. Jahrgang, 1878; 8⁰. — Jahresbericht vom 9. Mai 2877 und 10. Mai 1878. Prag, 1877/8; 8⁰.

— — Abhandlungen. V. Folge, XV. Band. Prag, 1866—1875; 4⁰. — VI. Folge. IX. Band. Prag, 1878; 4⁰.

— — Beiträge zur vergleichenden Morphologie der Anneliden. I. Monographie der Euchytraeiden; von Dr. Franz Vejdovsky. Prag, 1879; fol.

— naturwissenschaftliche, Isis in Dresden: Sitzungsberichte. Jahrgang 1878. Juli bis December. Dresden, 1879; 8⁰.

Gewerbe-Verein, n.-ö.: Wochenschrift. XL. Jahrg., Nr. 28. Wien, 1879; 4⁰.

Ingenieur- und Architekten-Verein, österr.: Wochenschrift. IV. Jahrgang, Nr. 28. Wien, 1879; 4⁰.

Landbote, Der steirische: Organ für Landwirthschaft und Landescultur. XII. Jahrgang, Nr. 2—14. Graz, 1879; 4⁰.

Leitgeb, Hubert Dr.: Untersuchungen über die Lebermoose. 5. Heft. Die Anthoceroteen. Graz, 1879; 4⁰.

Lorenzoni, Giuseppe: Sulla Determinazione delle coordinate angolari. Venezia, 1878; 8°.

Ludwig, C.: Arbeiten aus der physiologischen Anstalt zu Leipzig. Jahrgang 1877 und 1878. Leipzig, 1878—9; 8°.

Luvini, Giovanni: Della conservazione delle ova del baco da seta in mezzi differenti dall'aria. Torino, 1879; 8°.

Nature, Vol. XX. Nr. 506. London, 1879; 4°.

Nuovo Cimento. 3ª serie. Tome V. Marzo 1879. Pisa; 8°. — Aprile, Maggio e Guigno. Pisa; 8°.

Observatory, the: A monthly Review of Astronomy. Nr. 27. July 1879. London; 8°.

Osservatorio del Collegio reale Carlo Alberto in Moncalieri: Bullettino meteorologico. Vol. XIV. 1879. Nr. 1. Torino; 4°.

— della regia Università di Torino: Bollettino. Anno XIII (1878); quer 4°.

Reichsanstalt, k. k. geologische: Jahrbuch. Jahrgang 1879. XXIX. Band. Nr. 2. April, Mai, Juni. Wien; 4°.

Reichsforstverein, österr: Österr. Monatsschrift für Forstwesen. XXIX. Band, Juni und Juli-Heft. Wien, 1879; 8°.

Retzius, Gustaf: Finska Kranier jämte några Natur- och Literatur-Studier inom andra områden af Finsk Antropologi. Stockholm, 1878; fol.

„Revue politique et littéraire“ et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger“. IXᵉ Année, 2ᵉ Série, Nr. 2. Paris, 1879; 4°.

Società Toscana di Scienze naturali: Atti. Vol. IV. Fasc. 1. Pisa, 1879; 8°.

Société des Ingénieurs civils. Séances du 7 et 21 Fevrier, 7 et 21 Mars, 4 et 18 Avril, 2 et 16 Mai, 6 et 20 Juin 1879. Paris; 8°.

— Impériale des Naturalistes de Moscou: Bulletin. Année 1878. Nr. 4. Moscou, 1879; 8°.

— ouralienne d'Amateurs des sciences naturelles. Tome IV. Jckaterinburg, 1878; 4°.

— Linnéenne de Bordeaux: Actes. Vol. XXXII. 4ᵉ série. Tome II. Livraison 3. Bordeaux, 1878; 8°.

— Néerlandaise de Zoologie: Tijdschrift. IV. Deel. 1ᵉ & 2ᵉ Aflevering. Leiden, 1878—79; 8°.

Society, the Royal geographical: Proceedings and monthly record of Geography. Vol. I. Nr. 7. July 1879. London; 8⁰.

Sternwarte, k. k. in Wien: Annalen. Dritte Folge. XXVII. Bd. Jahrgang 1877. Wien, 1878; 8⁰.

Verein der čechischen Chemiker: Listy chemické. III. Jahrgang. Nr. 5—10. Prag, 1879; 8⁰.

— Siebenbürgischer für Naturwissenschaften in Hermannstadt: Verhandlungen und Mittheilungen. XXIX. Jahrgang. Hermannstadt, 1879; 8⁰.

Wiener medizinische Wochenschrift. XXIX. Jahrgang. Nr. 28. Wien, 1879; 4⁰.

Über eine besondere Erzeugungsweise des orthogonalen Hyperboloides und über Büschel orthogonaler Kegel und Hyperboloide.

Von **Franz Ruth,**

emer. Assistent a. d. k. k. technischen Hochschule zu Graz, d. Z. in Zürich.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1879.)

Im 85. Bande des Journals für r. u. a. Mathematik von Borchardt ist von Herrn Schröter eine Abhandlung veröffentlicht über ein einfaches Hyperboloid, das schon Steiner in seinen systematischen Entwicklungen §. 53, I behandelt. Die Erzeugungsart dieser, von Herrn Schröter orthogonales Hyperboloid genannten Fläche im Sinne Steiner's als Ort der Schnittgeraden sich rechtwinkelig durchschneidender Ebenenpaare zweier darum auch projectivischer Ebenenbüschel, ferner im Sinne Chasles' als Ort der Punkte mit constantem Abstandsverhältniss von zwei festen windschiefen Geraden, und die synthetische Begründung zahlreicher, diese besondern Flächen auszeichnende Eigenschaften sind Gegenstand der erwähnten Publication.

Über Anregung meines ausgezeichneten Lehrers, Herrn Prof. Dr. Fiedler in Zürich, beschäftigte ich mich mit diesen Flächen etwas eingehender, und es sei hier gestattet, eine besondere, ebenfalls nur diesen Flächen zukommende Erzeugungsart, welche Herr Prof. Fiedler zuerst im I. Bande der dritten Auflage der deutschen Bearbeitung von Salmon's Raumgeometrie, [1] welchen der Herr Verfasser vor dessen Ausgabe in dankenswerther Freundlichkeit mir zur Verfügung stellte, erwähnt, einer ausführlicheren Behandlung zu unterziehen.

Bekanntlich ist das Erzeugniss zweier projectivischer Ebenenbüschel in allgemeiner Lage ein einfaches Hyperboloid; sind die

[1] Salmon-Fiedler. Analytische Geometrie des Raumes, III. Auflage, I. Band, Art. 231.

Büschel congruent, also gleichwinkelig, so ist das Hyperboloid ein orthogonales, und umgekehrt kann jedes orthogonale Hyperboloid aus unendlich vielen Paaren gleichwinkeliger Ebenenbüschel erzeugt werden.

Der geometrische Nachweis des Vorstehenden, an den sich dann Betrachtungen über Büschel orthogonaler Kegel, respective Hyperboloide schliessen, dürften als weitere Beiträge zur Kenntniss dieser merkwürdigen Flächen, welche ihrer zahlreichen besonderen Eigenschaften wegen unten den Flächen zweiten Grades in vieler Hinsicht eine ähnliche Stelle einnehmen wie der Kreis und die gleichseitige Hyperbel unter den Kegelschnitten in der Ebene, vielleicht einiges Interesse verdienen.

Es sei hier noch bemerkt, dass zur Vereinfachung der Betrachtungen dieselben grösstentheils am Kegel angestellt wurden und nachträglich die gewonnenen Ergebnisse mit den entsprechenden Modificationen auf das Hyperboloid übertragen wurden.

Thatsächlich werden hiedurch die Untersuchungen wesentlich erleichtert, ohne dass bei dem mehr als genügend bekannten Zusammenhang zwischen einem Hyperboloid und seinem Parallelkegel die Richtigkeit und Exactheit der für letzteren erhaltenen Resultate auch in Bezug für ersteres in Zweifel gezogen werden könnte.

1. Zwei congruente, in beliebiger Lage gegebene Ebenenbüschel bestimmen ein einfaches Hyperboloid; verschieben wir die Scheitelkanten und damit die Ebenenbüschel parallel zu sich selbst bis die ersteren, die wir auch im Folgenden stets mit g_1 g_2 bezeichnen wollen, sich in einem Punkte schneiden, so ist das Erzeugniss der Büschel ein Parallelkegel des im andern Falle entstehenden Hyperboloides. Der Schnittpunkt S von g_1 g_2 wird die Spitze des Kegels, und rechnen wir die Ebene g_1 g_2 als A_1 zum Büschel g_1, so entspricht ihr im Büschel g_2, A_2; zählen wir dieselbe Ebene g_1 g_2 als B_2 zum Büschel g_2, so entspricht ihr in jenem dessen Axe g_1 ist, eine Ebene B_1. A_2 und B_1 werden Tangentialebenen an den Kegel längs der Erzeugenden g_2 und g_1 respective. Zufolge der Bedingung der Gleichwinkeligkeit der beiden Ebenenbüschel werden diese Tangentialebenen gegen die Ebene g_1 g_2 gleiche Neigung haben, mit dieser ein gleichschenkeliges Dreiflach mit dem Scheitel S bilden. Bezeichnet

nun a eine in der Ebene $g_1 g_2$ gelegene Gerade, welche mit g_1 und g_2 gleiche Winkel einschliesst,[1] und lassen wir um diese Gerade eine Ebene sich drehen, so schneidet jede dieser Ebenen das Dreiflach nach einem gleichschenkeligen Dreiecke, den Kegel dagegen nach einem Kegelschnitte, an welchen die Schenkel des Dreieckes Tangenten in den Endpunkten der Sehne a sind; es ist daher a für alle diese Kegelschnitte eine Sehne, welche parallel einer Hauptaxe ist, und es werden sich unter den Ebenen dieses Büschels auch die befinden, welche den Kegel nach reellen Kreisen schneiden.

Sei nun s_1 eine der beiden Erzeugenden des Kegels in der zur Ebene g_1 g_2 senkrechten Hauptebene, führen wir zu s_1 eine Ebene senkrecht durch a und bezeichnen in Fig. 1: S_1, G_1, G_2, die Spuren von s_1, g_1, g_2 in dieser Ebene, so werden wenn γ_1, γ_2 die Spuren der von g_1 und g_2 nach s_1 gehenden Ebenen sind, die zu γ_1 und γ_2 respective senkrecht stehenden δ_1, δ_2 sich in einem Punkte S_2 schneiden. δ_1 und δ_2 erkennt man leicht als Spuren entsprechender Ebenen der Büschel g_1 und g_2; die Ebenen Δ_1 und Δ_2 stehen nämlich ($s_1 \perp$ zur Querschnittebene) zu den Ebenen Γ_1 und Γ_2 senkrecht, d. h. bilden gleiche Winkel mit einem Paare entsprechender Ebenen. Die Gerade $S S_2$ ist daher die zweite in der zu a senkrechten Hauptebene gelegene Erzeugende s_2 des Kegels und es ist wohl klar, dass der zu s_1 senkrechte Querschnitt des Kegels ein Kreis ist. Dasselbe würde für eine zu s_2 senkrechte Ebene folgen.

Wir sind somit zu folgendem Resultate gelangt:

In jedem aus zwei congruenten Ebenenbüscheln erzeugten Kegel gibt es zwei in der zur Ebene der Scheitelkanten senkrechten Hauptebene gelegene Erzeugende s_1 und s_2, zu welchen die reellen Kreisschnittebenen des Kegels senkrecht stehen.

Dass nun aus diesen, auch im Späteren stets mit s_1, s_2 bezeichneten Geraden der Kegel durch Ebenenbüschel, deren entsprechende Paare rechtwinkelig zu einander sind, resultirt, ist sofort zu sehen; wir brauchen nur einen Punkt P des Kreises

[1] Senkrecht zur orthogonalen Projection der Schnittlinie der Tangentialebenen auf die Ebene g_1 g_2.

mit S_1 und S_2 zu verbinden, um unmittelbar zu erkennen, dass die Ebenen Ps_1 und Ps_2 oder P_1 und P_2 rechtwinkelig zu einander sind, wegen der Rechtwinkeligkeit der Spuren in der Kreisschnittebene und weil diese senkrecht zur Ebene P_1 ist; das Gesagte gilt für jeden beliebigen Punkt der Kreisperipherie, der erhaltene Kegel ist also ein orthogonaler.

Bevor wir zur Übertragung auf das Hyperboloid schreiten, soll noch die Umkehrung, dass jeder orthogonale Kegel aus unendlich vielen Paaren gleichwinkeliger Ebenenbüschel erzeugt werden kann, nachgewiesen werden.

Seien zu diesem Behufe in Fig. 2 wieder S_1 und S_2 die Spuren von s_1 und s_2 (wobei also letztere die zu den cyklischen Ebenen senkrechten Erzeugenden bedeuten), G_1 und G_2 aber die Spuren von zwei Erzeugenden g_1 und g_2, welche orthogonal symmetrisch zur Ebene $s_1 s_2$ liegen, in einer zu s_1 senkrechten Ebene. Aus g_1 und g_2 gehen nun Ebenenbüschel, welche den Kegel erzeugen; die Spurenpaare $\alpha_1 \alpha_2$, $\beta_1 \beta_2$, $\omega_1 \omega_2$, $\nu_1 \nu_2$ bilden zwei harmonische Strahlenbüschel α_1, β_1, ω_1, ν_1 und α_2, β_2, ω_2, ν_2 und die zugehörigen Ebenen der Büschel bilden eben solche Gruppen.

Da der Kegel ein orthogonaler ist, so sind sowohl die Ebenen A_1 und B_1 als auch A_2 und B_2 senkrecht zu einander und halbiren somit die Winkel der anderen Ebenen, welche aber in Folge der symmetrischen Lage von $g_1 g_2$ zur Querschnittsebene gleich geneigt sein müssen, daher auch deren Hälften es sind.

Es folgt demnach, dass in den beiden Ebenenbüscheln aus g_1 und g_2, die nach den gleichnamigen Spurenpaaren gehenden Ebenenpaare gleiche Winkel einschliessen, dass also die beiden Büschel (durch mehr als drei Paare bestimmt) congruent sind. Da im Übrigen, die eine Beschränkung der orthogonalen Symmetrie in Bezug auf die Ebene $s_1 s_2$ ausgenommen, $g_1 g_2$ beliebig angenommen werden durften, so gilt das Gesagte für jedes Paar solcher Geraden und das vorhin Ausgesprochene erscheint erwiesen.

Für das Hyperboloid überträgt sich das Gefundene mit ganz geringen Modificationen; beachten wir, dass zu jeder Mantellinie des Kegels im Hyperboloide zwei parallele Erzeugende folgen welche den zwei verschiedenen Regelscharen angehören, so lauten die bisherigen Ergebnisse wie folgt:

Das durch zwei beliebig gelegene congruente Ebenenbüschel erzeugte Hyperboloid ist jedesmal ein orthogonales, die Kreisschnitte (reellen) stehen senkrecht auf je ein Paar Erzeugender[1] $s_1\, s_1{}^1$ und $s_2 s_2{}^1$, und es kann als der Ort der Scheitelkante eines rechten Flächenwinkels dessen Ebenen durch zwei feste Gerade $s_1\, s_2$ oder $s_1{}^1\, s_2{}^1$ gehen, definirt werden.

Die Geraden $s_1\, s_2\, s_1{}^1\, s_2{}^1$ sind einer Hauptebene der Fläche parallel, ihr kürzester Abstand ist die Hauptaxe, durch welche die reellen Kreisschnitte gehen.

Umgekehrt kann jedes orthogonale Hyperboloid aus unendlich vielen Paaren projectivischer, gleichwinkeliger Ebenenbüschel erzeugt werden; die Paare Erzeugender, welche die Scheitelkanten zweier zusammengehöriger congruenter Ebenenbüschel bilden, liegen zu der zu $s_1\, s_2$ parallelen Hauptebene insoweit symmetrisch, als ihre senkrechten Projectionen auf diese Ebene parallele Gerade sind.[2]

2. Um zu weiteren Eigenschaften, die namentlich über die Lage der Geradenpaare $g_1\, g_2$ in Bezug zu $s_1\, s_2$ weiteren Aufschluss geben zu gelangen, beachte man, dass Fig. 1, S_1, S_2, G_1, G_2 vier harmonische Punkte im Kreise sind, also s_1, s_2, g_1, g_2 vier harmonische Erzeugende des Kegels; jede fünfte bestimmt mit diesen vier harmonische Ebenen, von welchen jene zwei die nach s_1 und s_2 gehen, rechtwinkelig zu einander stehen, also die Winkel die die beiden anderen machen halbiren; daraus folgt:

Die Winkelhalbirungsebenen je zweier entsprechender Ebenen der beiden projectivisch congruenten Büschel g_1 und g_2 gehen durch s_1 und s_2 respective, d. i. durch zwei feste Gerade.

Durch zweimalige Anwendung dieser Eigenschaft lassen sich s_1 und s_2 construiren.

---

[1] Mit anderen Worten: die Stellungen der Kreisschnittebenen sind die Polaren der Richtungen $s_1\, s_2$ in Bezug auf den unendlich fernen imaginären Kugelkreis.

[2] Der zu $s_1\, s_2$ parallele Hauptschnitt der Fläche ist eine Hyperbel deren Asymptoten die orthogonalen Projectionen von $s_1\, s_2$ sind; parallele Tangenten an diese Hyperbel sind dann die orthogonalen Projectionen zweier Paare $g_1\, g_2$ (den zwei Regelschaaren angehörend).

Für das Hyperboloid sind die Richtungen $s_1\, s_2\, g_1\, g_2$ vier harmonische Punkte im unendlich fernen Querschnitte der Fläche; jede fünfte Richtung bestimmt mit diesen eine Gruppe von vier harmonischen Stellungen von Ebenen, wobei jene zwei, welche die Richtungen s_1, s_2 enthalten, senkrecht zu einander sind. Sehen wir $g_1\, g_2\, s_1\, s_2$ als zu derselben Regelschaar gehörig an, so schneiden sie auf jeder Erzeugenden h der andern Schaar vier harmonische Punkte aus.

Ebenso bilden die Tangentialebenen in den Punkten, wo eine Erzeugende h von einem Paare $g_1\, g_2$ und von $s_1\, s_2$ geschnitten wird vier harmonische Ebenen, und die durch s_1 respective s_2 gehenden stehen senkrecht zu einander, halbiren also die Winkel der durch h und g_1 respective g_2 gehenden Ebenen.

In dem Vorigen ist auch enthalten, dass bei zwei ganz allgemein gelegenen projectivischen gleichwinkeligen Ebenenbüscheln die Winkelhalbirungsebenen entsprechender Ebenenpaare sich in zwei[1] festen Geraden s_1 und s_2 schneiden, welche dann zu derselben Regelschaar wie g_1 und g_2 gehören.

In Berücksichtigung des Umstandes, dass unendlich viele Paare $g_1\, g_2$ (in jeder Schaar) existiren, charakterisirt sich die Lage dieser gegen $s_1\, s_2$ noch auf folgende Weise unter Beachtung dessen, dass das im Vorstehenden Gesagte für jedes Paar von $g_1\, g_2$ Geltung hat:

Irgend eine Erzeugende h wird von den Geradenpaaren $g_1\, g_2 \ldots.$ der andern Schaar in Punkten einer Involution geschnitten, deren Doppelpunkte durch $s_1\, s_2$ ausgeschnitten werden.

Ist insbesondere die Erzeugende h eine s^1 so ist die auf ihr entstehende Punktinvolution eine gleichseitig hyperbolische, der eine Doppelpunkt ist unendlich fern, der zweite ist der Endpunkt der zu $s_1\, s_2$ senkrechten Hauptaxe; die von den Geraden-

[1] Trotzdem die zwei Paar Winkelhalbirungsebenen, welche zur Construction von s_1 und s_2 dienen können, sich noch in vier Geraden schneiden, ist eine Zweideutigkeit ausgeschlossen, wenn man sich der besonderen Lage von $s_1\, s_2$ gegen $g_1\, g_2$, welche früher besprochen wurde, erinnert.

paaren $g_1 g_2 \dots$ auf s[1] ausgeschnittenen Strecken werden durch jenen Doppelpunkt halbirt.

Ebenso ist ersichtlich, dass die Tangentialebenen in den durch die Geradenpaare $g_1\, g_2 \dots$ auf h ausgeschnittenen Punkten eine symmetrische Ebeneninvolution bilden, deren senkrecht aufeinander stehende Doppelebenen die Tangentialebenen in jenen Punkten sind, wo $s_1\, s_2$, h schneiden.

Es sei hier noch bemerkt, dass alle kürzesten Abstände der Geradenpaare $g_1\, g_2$ die zu $s_1\, s_2$ senkrechte Hauptaxe des Hyperboloides senkrecht durchschneiden, wie leicht hervorgeht wenn man bedenkt, dass die Richtungsebenen solcher Paare windschiefer Geraden zu der mit $s_1\, s_2$ parallelen Hauptebene senkrecht stehen, und die in Rede stehenden Abstände daher zu dieser Hauptebene parallel sein werden. Ausserdem bildet der kürzeste Abstand eines solchen Paares $g_1\, g_2$ die Summe der kürzesten Abstände jeder einzelnen von der zu $s_1 s_2$ senkrechten Hauptaxe.[1]

Eine andere Involution als die durch $g_1\, g_2 \dots$ auf jeder Erzeugenden ausgeschnittene bilden bekanntlich die Berührungspunkte einer rechtwinkeligen Tangentialebeneninvolution durch eine Erzeugende; die Centralpunkte der solcherweise bestimmten Involutionen sind die Punkte der Strictionslinie und da zur Bestimmung derselben zwei Paare ausreichen, so vereinfacht sich für das orthogonale Hyperboloid die Construction insoferne, als auf jeder Erzeugenden die durch $s_1\, s_2$ ausgeschnittenen Punkte bereits ein Paar bilden und sonach nur mehr ein Paar zu construiren nöthig ist. Es ist klar, dass die Strictionslinie durch die Endpunkte der zu $s_1\, s_2$ senkrechten Axe geht.

3. Wir schreiten nun zur Betrachtung der Büschel orthogonaler Kegel, die erhalten werden, wenn wir bei fest und unveränderlich gegebenen Scheitelkanten $g_1\, g_2$ die Lage der Anfangsebenen variiren; es ist sofort ersichtlich, dass wir durch jeden Punkt des Raumes zwei orthogonale Kegel legen können, welche

---

[1] Die orthogonale Projection der Endpunkte dieser kürzesten Abstände auf die zu $s_1\, s_2$ parallele Hauptebene ist die Fusspunktscurve der Hauptschnitthyperbel für den Mittelpunkt als Pol; dieselbe ist doppelt zu zählen als Projection einer Raumcurve achter Ordnung, welche gewisse Symmetrien besitzt.

die beiden gegebenen Geraden g_1 g_2 als Axenpaare gleichwinkeliger Ebenenbüschel besitzen, indem wir die von diesem Punkte nach g_1 und g_2 gehenden Verbindungsebenen als entsprechende nehmen und nun die gleichwinkeligen Ebenenbüschel annehmen als in demselben oder nach entgegengesetztem Sinne verlaufend. Durch Veränderung der Anfangslage erhält man unendlich viele Kegel, welche zunächst g_1 g_2 gemein haben, aber wie wir gleich zeigen werden, sich in zwei Gruppen theilen, deren jede noch zwei imaginäre Erzeugende gemein haben, also ein Büschel bilden; die Absonderung in diese zwei Gruppen ist durch den gleichen oder ungleichstimmigen Verlauf der Ebenenbüschel (z. B. innerhalb des spitzen Winkels der Geraden $g_1 g_2$ betrachtet, gemessen) bedingt. Dass thatsächlich auf solche Weise zwei Kegelbüschel[1] entstehen, kann man auf folgende Art nachweisen:

---

[1] Es sei hier auf Analoges in der Ebene aufmerksam gemacht. Zwei projectivisch congruente Strahlenbüschel erzeugen je nach ihrem gleichen oder entgegengesetzten Sinne entweder einen Kreis oder eine gleichseitige Hyperbel, und unmittelbar klar ist es, dass im Falle des gleichstimmigen Verlaufes durch willkürliche Veränderung des ersten Paares entsprechender Strahlen man im Stande ist durch jeden Punkt der Ebene einen Kreis zu legen, so dass die Gesammtheit derselben ein Büschel bildet, deren zwei reelle Grundpunkte die Scheitel der Büschel sind, während selbstverständlich die beiden anderen Grundpunkte die beiden unendlich fernen imaginären Kreispunkte der Ebene sind. Ist dagegen der Verlauf der Büschel ungleichstimmig, so erhält man durch denselben Vorgang ein Büschel gleichseitiger Hyperbeln, welche die Scheitel als Endpunkte eines gemeinsamen Durchmessers haben, daher concentrisch sind, und dessen weitere imaginäre Grundpunkte in der Senkrechten zur Verbindungslinie der Scheitel im Mittelpunkte so liegen, dass ihr Abstand von diesem $\frac{1}{2}d\sqrt{-1}$ ist, wenn d die Distanz der gegebenen festen Scheitel G_1 G_2 ist. Die Richtigkeit des Gesagten ergibt sich durch die Bemerkung, dass jede gleichseitige Hyperbel auf irgend einem Durchmesser eine Involution harmonischer Pole bestimmt, deren Potenz gleich ist der Quadratwurzel aus dem negativen Quadrate des zu ersterem senkrechten halben Durchmessers, was sich wieder einfach einsehen lässt, wenn man die Gleichheit der gegen die Asymptoten gleichgeneigten Durchmesser der gleichseitigen Hyperbel berücksichtigt. Daraus folgt aber, dass alle gleichseitigen Hyperbeln, welche aus den congruenten Büscheln auf die angedeutete Art entstehen, auf dem in der Mitte zu G_1 G_2 senkrechten Durchmesser dieselbe Involution ausschneiden, daher die Doppelpunkte (welche imaginär sein müssen, weil G_1 und G_2 reell) gemeinsam haben, also ein Büschel bilden. Die vier Grundpunkte haben weiters die Eigenschaft dass jeder der Höhenschnittpunkte des Dreieckes der drei übrigen ist u. s. f.

Von jeder der Scheitelkanten g_1 und g_2 gehen an den unendlich fernen imaginären Kugelkreis zwei imaginäre Tangentialebenen; diese vier Ebenen schneiden sich in noch vier imaginären Geraden, welche paarweise die zwei gemeinsamen Kegelkanten der beiden Büschel bilden, und zwar je zwei solche, welche durch den Schnitt von sämmtlichen vier imaginären Ebenen hervorgehen. Die auf der absoluten Fläche des Raumes beruhende Geometrie des Masses drängt zur Anschauung, dass der Winkel einer solchen imaginären Ebene mit irgend einer reellen Anfangsebene unendlich gross sei,[1] diese Winkel also stets gleich, solche imaginäre Ebenen also für alle die unendlich vielen Paare congruenter Ebenenbüscheln als entsprechende anzusehen sind. Unter Berücksichtigung dieses und des Sinnes der beiden Ebenenbüschel sieht man daher, dass die Gesammtheit aller derart aus $g_1 g_2$ entstehenden orthogonalen Kegel zwei Büschel bilden müssen; jedes der zwei Büschel hat zwei imaginäre gemeinsame Erzeugende, während die beiden reellen $g_1 g_2$ beiden Büscheln gemeinsam sind.

Es ist hier noch zu bemerken, dass die beiden Ebenen, in welchen die vier imaginären Geraden liegen, zu einander und zur Ebene $g_1 g_2$ senkrecht stehen, wie es das Conjugirtsein in Bezug auf den imaginären Kugelkreis nach sich zieht; die genannten drei Ebenen sind ja die Diagonalebenen des dem imaginären Kugelkreis aus g_1 und g_2 umgeschriebenen vollständigen Vierflachs.

Genau dieselben Schlüsse führen zu dem Ergebnisse, dass im Falle als die Scheitelkanten der Ebenenbüschel sich nicht schneiden wir zu zwei Büscheln von orthogonalen Hyperboloiden gelangen, welche beide die Geraden g_1 und g_2 gemeinsam haben, und jedes noch zwei imaginäre Erzeugende, welche paarweise zu zwei zur Richtungsebene von g_1 und g_2 und unter sich rechtwinkelig stehende Ebenen pa-

---

[1] Salmon-Fiedler. Analytische Geometrie des Raumes, III. Auflage, I. Band, pag. 307.

Geometrische Mittheilungen von W. Fiedler. Vierteljahrschrift der Zürcher Naturforschenden Gesellschaft, Jahrg. 1879, Band. XXIV pag. 161.

rallel sind. Wir führen dieses hier an, um nicht an anderer Stelle den Beweis für die Hyperboloide wiederholen zu müssen, wollen jedoch, ehe wir zur näheren Erörterung der Büschel übergehen, vorher noch auf andere Weise den Nachweis der Existenz der zwei Paare gemeinsamer imaginärer Erzeugenden in der Gesammtheit der orthogonalen Kegeln liefern, und zwar ohne Benützung des imaginären Kugelkreises, wodurch wir zugleich eine Bestätigung der Richtigkeit der vorigen Schlüsse erhalten.

4. Seien in Fig. 5 $g_1\, g_2$ die gegebenen Scheitelkanten, welche sich in S schneiden; der bequemeren Construction wegen, legen wir diese in die Aufrissebene selbst und zwar so, dass die Winkelhalbirende l_1 vertical ist. Die Messung der Winkel der Ebenenbüschel vollzieht sich am geeignetsten in den zu g_1 und g_2 senkrechten Ebenen durch S', indem wir noch die Scheitel der in diesen Ebenen entstehenden Strahlbüschel um die gemeinsame Horizontalspur nach (G_1) und (G_2) umlegen. Nun kann man auf höchst einfache Weise die horizontalen Spuren entsprechender Ebenen in beiden Büscheln erhalten und in ihrem Schnitte Punkte des Kegelquerschnittes mit der Grundrissebene.

Statt nun einen beliebigen Punkt anzunehmen und nach diesem die Anfangslagen der Ebenen der beiden Büsehel gehend anzunehmen und diesen Punkt zu verändern, gelangen wir offenbar ebenfalls zur Gesammtheit aller orthogonalen Kegeln, die von $g_1\, g_2$ aus durch gleichwinkelige Büschel erzeugt werden können, wenn wir der Schnittlinie der Tangentialebenen in den Kanten g_1 und g_2 alle möglichen Lagen (in der zur Ebene $g_1\, g_2$ durch l_1 gehenden senkrechten Ebene [1] ertheilen. Sei in I die horizontale Spur einer solchen Schnittlinie, so erhalten wir Punkte der Horizontalspur des nunmehr vollständig bestimmten Kegels, indem wir an (G_1)I und $(G_2)(G_1)$ gleiche Winkel antragen und die Schnittpunkte der Schenkel mit der durch S' gehenden Trace der zu g_1 und g_2 senkrechten Ebenen mit G_1' und G_2' verbinden u. s. f. In der Figur wurde es unterlassen, diese Constructionen, die als hinreichend bekannt angesehen werden können, auszuführen, um die zu den folgenden Betrachtungen nöthigen Linien klarer übersehen zu können. Um nun die s_1 und s_2 dieses Kegels

[1] Bei entgegengesetztem Sinne der Büschel durch l_2.

zu bestimmen, weiss man, dass dieselben in der durch l_1 zu $g_1 g_2$ senkrechten Hauptebene gelegen sind; denken wir durch diese Hauptebene die beiden Ebenenbüschel geschnitten, so erfolgt dies in zwei concentrischen projectivischen Strahlbüscheln, deren Doppelstrahlen die fraglichen Geraden s_1 und s_2 liefern; zur Ermittlung der Doppelstrahlen genügt die Kenntniss von drei Paaren entsprechender Strahlen; zwei Paare sind durch die Schnitte mit der Ebene $g_1 g_2$ und der Linie SI bereits vorhanden, welche sich wie man sieht, vertauschbar entsprechen, daher die beiden concentrischen Strahlbüschel eine Involution[1] bilden; als weiteres Paar ergeben sich am einfachsten die Schnittlinien mit den zu g_1 I und $g_1 g_2$ senkrechten Ebenen.

Wir legen S nach S'' um, und führen hier die Construction der Doppelstrahlen aus, indem wir den Hilfskreis über $S' S''$ als Durchmesser beschreiben. Es wird überflüssig sein, näher auf diese Construction einzugehen; wir wollen nur bemerken, dass, wie man sieht, für jede der Schnittlinien der Tangentialebenen der Punkt P, durch welchen die Sehne, welche aus dem Kreise die Punkte ausschneidet, nach welchen die Doppelstrahlen, d. i. die Geraden $s_1 s_2$ gehen, fix bleibt, dass daher diese Geradenpaare $s_1^{I} s_2^{I}$, $s_1^{II} s_2^{II}$... einen involutorischen Strahlenbüschel bilden und zwar mit nicht reellen Doppelstrahlen. Da wir S'' als den umgelegten Seitenriss betrachten können, so erhalten wir in den Verbindungslinien von S' mit den Punkten, wo die s den Hilfskreis schneiden, die umgelegten Spuren der Kreisschnittebenen, und es bilden daher, wie man sieht, allgemein die Stellungen der Paare der Kreisschnittebenen der Kegel des Büschels einen involutorischen Strahlenbüschel mit imaginären Doppelstrahlen.

Es ergibt sich aber sofort, dass die Kegel wirklich ein Büschel bilden, wenn man erwägt, dass die horizontale Projectionsebene die Gesammtheit von Kegeln in Kegelschnitten schneiden wird, welche G_1' und G_2' gemeinsam haben, und deren

---

[1] Analog in der Ebene: Bei zwei projectivischen Büscheln schneidet jede Transversale durch den Schnitt der Tangenten in den Scheiteln an den durch die Büschel bestimmten Kegelschnitt die Büschel in einer Involution; hier auch direct im Grundriss anwendbar.

Endpunkte der in die zur verticalen Projectionsebene senkrechte Gerade zusammenfallenden Axen eine involutorische Punktreihe (Spuren der $s_1^I\, s_2^I$, $s_1^{II}\, s_2^{II} \ldots$) bilden; es müssen daher alle diese Kegelschnitte noch zwei Punkte gemein haben, welche in der Sehne liegen, die durch den in der Involution dem Punkt S' entsprechenden Punkt, parallel mit $G_1'\, G_2'$ geht. Da aber leicht zu erkennen ist, dass S' der Centralpunkt der Involution ist, so ist sein entsprechender der unendlich ferne der Geraden und die zwei weiteren Grundpunkte des Büschels werden unendlich fern, und, wie ebenfalls klar ist, imaginär sein.

Nach diesen gehen also zwei imaginäre Gerade, welche demnach allen Kegeln dieser Sorte gemeinsam sind, und wir sehen, dass diese zwei Erzeugenden in der durch l_2 zur Ebene $g_1\, g_2$ senkrechten Ebene liegen.

Nehmen wir den Verlauf der Büschel jedesmal entgegengesetzt an, oder in einer zur l_2 senkrechten Ebene gemessen als gleichstimmig, so findet man, wenn man dieselben Betrachtungen ausführt, ganz das Gleiche für die zweite Gruppe orthogonaler Kegel. Wir erhalten also durch das angedeutete Verfahren zwei Büschel von orthogonalen Kegeln, welche gewisse Beziehungen zu einander haben, und wir sehen ferner, dass die vier imaginären Geraden wirklich in zwei zu einander und zur Ebene $g_1\, g_2$ senkrechten Ebenen liegen. Beide Büschel von Kegeln haben denselben Mittelpunkt und das Paar $g_1\, g_2$ gemein. Jedes der beiden Büschel hat eine allen gemeinsame Hauptebene, in welcher die besonderen Geraden $s_1 s_2 \ldots$ liegen, welche senkrecht ist zur Ebene $g_1\, g_2$ und durch l_1 respective l_2 geht; dem entsprechend haben alle Kegel jedes Büschels auch die eine zu dieser Hauptebene senkrechte Hauptaxe, d. i. jene, durch welche die reellen Diametralkreisschnitte gehen, gemein.

Jedes der Kegelbüschel wird durch eine zur Halbirungslinie l_1 (respective l_2) senkrechte Ebene nach einem Büschel ähnlicher und ähnlich gelegener Kegelschnitte geschnitten, welches zwei reelle Grundpunkte im Endlichen und zwei imaginäre in unendlicher Entfernung besitzt. Dieselbe Ebene schneidet das zweite der Kegelbüschel nach einem Büschel concentrischer Hyperbeln, deren Asymptoten ein involutorisches

Strahlbüschel bilden, indem diese parallel den s_1 s_2 der Kegel laufen. Beide Büschel werden dagegen durch eine zu g_1 g_2 parallele Ebene nach zwei Büscheln von Hyperbeln geschnitten, welche concentrisch sind, d. h. alle denselben Mittelpunkt besitzen, und alle dieselben zwei unendlich fernen reellen Punkte gemein haben, daher ähnlich und ähnlich gelegen sind; jedes Büschel hat natürlich noch zwei imaginäre Grundpunkte, und die Hyperbeln des einen sind denen des andern paarweise conjugirt.

5. Für die Annahme, dass die gegebenen Geraden g_1 und g_2 windschief zu einander sind, haben wir bereits früher bemerkt, dass wir zwei Büschel orthogonaler Hyperboloide erhalten. Die Grundcurve eines jeden der beiden Büschel ist ein windschiefes Viereck, dessen Seiten paarweise zu zwei zu einander und zur Richtebene von g_1 g_2 senkrechten Ebenen parallel sind, und von welchen nur zwei, g_1 und g_2 (beiden Büscheln gemein) reell sind. Die Hyperboloide bilden demnach auch zwei Schaaren, da sie derselben developpablen (Tangentialebenenbüschel durch die vier gemeinsamen Erzeugenden) eingeschrieben erscheinen.

Es ergibt sich ferner, dass den beiden Fällen der Degeneration der orthogonalen Kegel in rechtwinkelige Ebenenpaare, hier zwei gleichseitig hyperbolische Paraboloide entsprechen. Diese Paraboloide entstehen, wenn die entsprechenden Anfangsebenen in den beiden congruenten Ebenenbüscheln aus g_1 und g_2 parallel zu einander sind. [1] Die beiden Paraboloide, deren jedes einem der Büschel der orthogonalen Hyperboloide angehört, haben als gemeinsamen Scheitel die Mitte des kürzesten Abstandes p von g_1 g_2, eine gemeinsame Richtungsebene parallel zu g_1 und g_2 und die beiden anderen Richtungsebenen stehen senkrecht zu einander und zur erstern. Die Axen gehen durch den gemeinsamen Scheitel parallel den Winkelhalbirungslinien von g_1 und g_2. Diese Geraden, p_1 p_2

[1] Steiner, Syst. Entw. p. 301. Specialfall der Aufgabe 20: Zwei projectivische Ebenenbüschel, deren entsprechende Ebenen mit der Richtungsebene der Scheitelkanten Winkel von constanter Differenz bilden, erzeugen ein gleichseitiges hyperbolisches Paraboloid. Hier ist die Differenz constant gleich 0° respective 180°.

wollen wir sie bezeichnen, sind gleichzeitig die Orte der Mittelpunkte der Büschel der Flächen, welche ja auch Schaaren sind, und sie sind auch in jedem Büschel eine allen Flächen desselben gemeinsame Hauptaxe, nämlich diejenige, welche senkrecht zu den Geraden $s_1\, s_2 \ldots$ steht, durch welche also für jede Fläche die reellen Diametralkreisschnitte gehen. Wir sehen ferner, dass das gleichseitige hyperbolische Paraboloid als ein Grenzfall des orthogonalen Hyperboloides aufgefasst werden muss, und dass es auch im Sinne Steiner's erhalten werden kann, indem hier die beiden Geraden s_1 und s_2 senkrecht zu einander stehen, die eine jedoch unendlich fern ist. Die Degenerationsform der auch hier zu s_1 respective s_2 senkrechten Kreisschnitte ist bekannt.

Zu den zur Richtungsebene von $g_1\, g_2$ senkrechten beiden anderen Richtungsebenen gehen die zwei Paare der imaginären Erzeugenden, welche respective allen Flächen, die aus g_1 und g_2 entstehen, gemeinsam sind, parallel.

Das Vorige und die nachstehenden Ergebnisse sind fast unmittelbar einzusehen, indem sie durch die einfache Vorstellung der Sache und die Benützung des für die mit den Büscheln der orthogonalen Hyperboloide in eindeutigem Zusammenhang stehenden Büschel der orthogonalen Kegeln Bemerkten, sich sofort ergeben.

So wird jede Ebene, die zur Axe des einen Paraboloides, also zur Richtung der einen Winkelhalbirenden von $g_1\, g_2$ senkrecht steht, das andere Büschel der orthogonalen Hyperboloide nach einem Büschel ähnlicher und ähnlich gelegener Kegelschnitte mit zwei reellen Grundpunkten schneiden, den Spuren von g_1 und g_2.

Die Sehne, gebildet aus der Verbindungslinie der Spuren von $g_1\, g_2$, ist für alle Kegelschnitte des Büschels conjugirt dem Durchmesser, welcher in die Gerade fällt, die den einen im Endlichen gelegenen Theil des Mittelpunktsortes der Kegelschnitte ausmacht. Die Axen der Kegelschnitte sind die eine Schaar parallel der Richtungsebene von $g_1\, g_2$, die andere senkrecht dagegen. Dieselbe Ebene schneidet die Flächen des zweiten Büschels nach Hyperbeln mit den Asymptoten parallel den $s_1\, s_2$. Geht die schneidende Ebene auch noch durch den kürzesten Abstand von $g_1\, g_2$, so haben alle Hyperbelschnitte zwei paral-

lele Tangenten gemein, das sind die orthogonalen Projectionen von $g_1\, g_2$ auf die Querschnittebene. Diese Querschnittebenen sind aber die zur Richtungsebene von $g_1\, g_2$ senkrechten Hauptebenen der beiden Paraboloide.

Eine zu g_1 und g_2 parallele Ebene schneidet beide Büschel von orthogonalen Hyperboloiden nach Büscheln von ähnlichen und ähnlich gelegenen Kegelschnitten, welche zwei reelle Punkte, unendlich fern gelegen, gemein haben, und deren andere Grundpunkte imaginär sind; beide Büschel haben dieselben Asymptotenrichtungen.

6. Hieran schliesst sich die Frage nach dem Orte, den die besonderen Geraden $s_1\, s_2$ der Hyperboloide der beiden Büschel bilden, und lässt sich dieselbe durch einfache Überlegungen beantworten.

Erinnert man sich der Construction der einzelnen Flächen aus Ebenenbüscheln aus g_1 und g_2, so folgen die $s_1{}^1\, s_2{}^1$ die nicht zur Regelschaar der g_1 und g_2 gehören, und zwar gleichgiltig wie die Ebenenbüschel verlaufen, als Transversalen zu g_1 und g_2.

Um der Sache einen kürzeren Ausdruck geben zu können, wollen wir mit G und R_1 die Richtungsebenen des Paraboloides des ersten Büschels, mit G und R_2 jene des Paraboloides im zweiten Büschel bezeichnen.

Die Geraden $s_1{}^1\, s_2{}^1$ des ersten Büschels sind nun, wie wir gesehen haben, parallel mit R_2, daher sie eine Regelschaar eines gleichseitigen hyperbolischen Paraboloides von den Richtungsebenen G und R_2, d. h. eine Regelschaar, und zwar die zu R_2 parallele des Paraboloides des zweiten Büschels bilden.

Die $s_1{}^1\, s_2{}^1$ des zweiten Büschels dagegen sind parallel zu R_1, bilden also die zu R_1 parallele Regelschaar des gleichseitigen Paraboloides, das der ersten Flächenschaar angehört. Die gemeinsame Hauptaxe p_1 gehört zur Regelschaar $g_1\, g_2$ des Paraboloides des zweiten Büschels, p_2 zu dieser Schaar im Paraboloid des ersten Büschels.

Der Ort der mit g_1 und g_2 jedesmal derselben Regelschaar des Hyperboloides angehörenden s_1 und s_2 ergibt sich offenbar als Ort der Transversalen zu den zwei imaginären, allen Flächen des Büschels gemeinsamen Erzeugenden, die ja nicht zur Schaar $g_1\, g_2$ gehören, diese also somit auch die $s_1\, s_2 \ldots$ schneiden.

Nun sind aber diese zwei imaginären Erzeugenden, heissen wir sie $i_1{}^1\, i_2{}^1$, parallel zu R_1. Die $s_1\, s_2 \ldots$ werden also Transversalen zu $i_1{}^1\, i_2{}^1$ und zu p_1 sein, also eine Regelschaar eines gleichseitigen Paraboloides bilden, dessen Richtungsebenen R_1 und R_2 sind, weil ja, wie früher bemerkt, $s_1\, s_2$ des ersten Büschels parallel zu R_2 sind. Die $s_1\, s_2$ der Hyperboloide des andern Büschels, die in jeder der Flächen mit g_1 und g_2 derselben Regelschaar angehören, ergeben sich als Transversalen zu den imaginären Erzeugenden, welche in diesem Büschel gemeinsam sind, — heissen wir sie $j_1{}^1 j_2{}^1$ — und welche mit p_2 parallel zu R_2 sind; da die $s_1\, s_2$ dieser Schaar parallel R_1 gehen, so ist unmittelbar klar, dass die $s_1\, s_2$ des zweiten Büschels, die zur Schaar $g_1\, g_2$ in jeder Fläche gehören, die zu R_1 parallele Regelschaar eines gleichseitigen Paraboloides bilden, dessen Richtungsebenen R_1 und R_2 sind, das heisst, die andere Regelschaar des unmittelbar vorher erwähnten gleichseitigen Paraboloides. Nach dem was über die Lage der vier imaginären Geraden bekannt ist, die ein windschiefes Viereck bilden, gehören die beiden letzterwähnten Regelschaaren demselben Paraboloid an, dessen Scheitel mit jenem der beiden anderen zusammenfällt. Die drei Hauptaxen, sowie Hauptebenen dieser drei gleichseitigen Paraboloide bilden eine trirectanguläre Ecke mit dem Scheitel im Halbirungspunkt des kürzesten Abstandes p von g_1 und g_2.

Über den gegenseitigen Zusammenhang dieser hier auftretenden Paraboloide erhält man noch näheren Einblick durch nachfolgende einfache Betrachtungen.

Bezeichnen wir das Paraboloid des ersten Büschels mit Π_1, das des zweiten mit Π_2 und das dritte, dessen Richtungsebenen R_1 und R_2 waren mit Π_3, so ist zunächst die Durchdringung zwischen Π_1 und Π_2 ein windschiefes Viereck, bestehend aus den vier reellen Geraden: g_1, g_2, dem kürzesten Abstand und der unendlich entfernten Transversalen derselben, nämlich die Stellung der gemeinsamen Richtungsebene. Die Paraboloide Π_1 und Π_3 dagegen haben zunächst die imaginären Erzeugenden $i_1{}^1$ und $i_2{}^1$, sodann p_2 gemein und dann ebenfalls in der unendlich fernen Ebene die Stellung der gemeinsamen Richtungsebene R_1. Wir sehen aber hier auch ferner, dass $i_1{}^1$ und $i_2{}^1$ die gemeinsame Hauptaxe p_2 des zweiten Büschels orthogonaler Hyperboloide

derart schneidet, dass auf jener Geraden ihr kürzester Abstand sich fände, wenn man so sagen will. Ähnliches ergibt sich für II_2 und II_3, und wir haben sonach für die vier imaginären Geraden, in welchen sich die aus g_1 und g_2 an den imaginären Kugelkreis gehenden Tangentialebenen schneiden, noch das Ergebniss gefunden, dass sie je zwei, eine von zwei festen angebbaren Geraden p_1 und p_2 senkrecht schneiden.

7. Wir wollen nun das Büschel von orthogonalen Kegeln betrachten, das wir erhalten, wenn wir den Ort der Punkte bestimmen mit constantem Abstandsverhältniss von zwei festen sich schneidenden Geraden, unter Variirung dieses Verhältnisses, und wollen vorher noch beweisen, dass der Ort der Punkte mit constantem Abstandsverhältniss von zwei sich schneidenden Geraden ein orthogonaler Kegel sei.[1]

Seien Fig. 7 q_1 und q_2 die beiden gegebenen festen Geraden, die sich in S schneiden und μ das bekannte Abstandsverhältniss, so erhalten wir in den in der Ebene $q_1\, q_2$ befindlichen Geraden s_1 und s_2, welche den Winkel $q_1\, q_2$ so theilen, dass

$$\frac{\sin(s_1, q_1)}{\sin(s_1, q_2)} = \frac{\sin(s_2, q_1)}{\sin(s_2, q_2)} = \mu$$

(dem absoluten Werthe nach) ist, unmittelbar zwei Gerade, welche dem gesuchten Orte angehören. Aus diesen zwei Geraden, lässt sich der Ort, den wir bestimmen wollen, als Ort der Schnittgeraden von zu einander senkrechten Ebenen construiren. In der That, denken wir zu s_1 eine Ebene senkrecht als Aufrissebene, und beschreiben wir über die durch die Spuren S_1 und S_2 von $s_1\, s_2$ in dieser Ebene begrenzten Strecke als Durchmesser einen Kreis, den wir in die Horizontalebene, als welche die Ebene $q_1\, q_2$ benützt wird, umlegen, so wird die Verbindungslinie von S mit einem Punkte P der Peripherie dieses Kreises eine Gerade sein, die als der Schnitt zweier durch s_1 und s_2 gehender Ebenen sich ergibt;

---

[1] Der Beweis wird hier in demselben Sinne geführt, wie ihn Herr Schröter an mehrerwähnter Stelle für zwei windschiefe Gerade gibt. Man sehe auch Schönflies, Synth. geom. Untersuchungen über Flächen zweiten Grades. Berlin 1877.

legt man dann von SP nach q_1 und q_2 Ebenen, so bilden diese mit den erstern zwei vier harmonische Ebenen (als ein harmonisches Strahlbüschel projicirend), von welchen die nach s_1 und s_2 gehenden senkrecht zu einander stehen, also die Winkel der beiden anderen halbiren. In Folge dessen, und in Folge des bekannten Satzes aus der sphärischen Trigonometrie, dass der Halbirungsbogen eines Winkels im sphärischen Dreieck die Gegenseite in Abschnitte theilt, welche sich wie die andern Seiten verhalten, folgt sofort:

$$\frac{\sin(PS, q_1)}{\sin(PS, q_2)} = \frac{\sin(s_1, q_1)}{\sin(s_1, q_2)} = \mu.$$

Denken wir dann aus P zu q_1 und q_2 die Senkrechten gefällt, p_1 und p_2 (in Fig. 7 um q_1 respective q_2 umgelegt), so wird, wie ebenfalls leicht einzusehen,

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{\sin(s_1, q_1)}{\sin(s_1, q_2)} = \mu$$

sein, und da augenscheinlich diese Proportion für jeden Punkt der Geraden PS gilt, so gehört diese ganz dem fraglichen Orte an. Andererseits ist das Gesagte wieder nur für Gerade richtig, welche S mit Punkten der Kreisperipherie verbinden, wie aus der Beweisführung unmittelbar erhellt, also der gesuchte Ort nur ein Kegel, und zwar ein orthogonaler sein kann. Es ist aber auch im Weiteren sofort zu sehen, dass für jede Erzeugende dieses Kegels die Eigenschaft besteht, dass das Verhältniss der Sinus der Winkel, welche sie mit den zwei festen Geraden q_1 und q_2 bildet, constant gleich μ ist.

Für $\mu = 1$ degenerirt der Kegel in ein zur Ebene $q_1\, q_2$ senkrechtes rechtwinkeliges Ebenenpaar und s_1 und s_2 fallen in die Winkelhalbirungslinien von q_1 und q_2; für $\mu = 0$ und $\mu = \infty$ dagegen artet der orthogonale Kegel jedesmal in einen unendlich dünnen Kegel, das ist in die Gerade q_1 respective q_2 aus; alle anderen Werthe von μ geben je irgend einen bestimmten orthogonalen Kegel, und da für jeden die Geraden $s_1\, s_2$ in der Ebene $q_1\, q_2$ liegen und durch diese harmonisch getrennt werden, so bilden sie ein involutorisches Strahlbüschel mit reellen Doppelstrahlen. Alle, den verschiedenen Werthen von μ zukom-

menden Kegeln, welche, wie wir im Folgenden beweisen werden, ein Büschel bilden, haben die Ebene $q_1 q_2$ zur gemeinsamen Hauptebene und die Senkrechte in S zu dieser zur gemeinsamen Hauptaxe.

Halten wir q_1 und q_2 der Richtung nach als fest und unveränderlich gegeben, während ihr kürzester Abstand beliebig verändert werden mag, so erhält man für einen bestimmten Werth von μ nur ähnliche und ähnlich gelegene orthogonale Hyperboloide, welche alle durch den einen für μ hervorgehenden orthogonalen Kegel, den sie als Parallelkegel besitzen, der Form nach bestimmt sind. Es ergeben sich nämlich die $s_1 s_2$, aus welchen jedes der Hyperboloide im Sinne Steiner's erzeugt gedacht, eindeutig bestimmt ist, als respective zu einander parallel, für den Kegel in der Ebene $q_1 q_2$ liegend, für die Hyperboloide in Ebenen parallel zu q_1 und q_2 also senkrecht zum kürzesten Abstande derselben.

Es sind für alle Kegel, wie zu sehen q_1 und q_2 conjugirt, so dass die Polarebene der einen durch die andere geht, aber die Eigenschaft Träger von orthogonalen Ebeneninvolutionen conjugirter Ebenenpaare zu sein, welche diese Geraden bei den Hyperboloiden auszeichnet, besitzen sie nicht.

8. Wir kommen auch auf sehr einfache Weise dazu, die Existenz von vier gemeinsamen imaginären Erzeugenden nachzuweisen, welche die Grundcurve des durch Variation von μ entstandenen Büschels bilden.

Seien in Fig. 8 q_1 und q_2 zwei Tangenten aus S an den Kreis K und sei σ die Polare von S in Bezug auf diesen Kreis Denken wir uns um S herum die Involution harmonischer Polaren $s_1^I s_2^I$, $s_1^{II} s_2^{II} \ldots$, deren reelle Doppelstrahlen q_1 und q_2 sind, so finden wir, sobald wir s_1^I angenommen den conjugirten Strahl, indem wir den Pol von s_1^I, welcher sich im Schnitte von σ und der aus O zu s_1^I gefällten Senkrechten σ_1^I ergibt, mit S verbinden. Über der aus σ_1^I durch s_1^I und s_2^I ausgeschnittenen Strecke als Durchmesser beschreiben wir einen Kreis k_1^I, so wird dieser den gegebenen Kreis K orthogonal schneiden, d. h. die Tangente aus O an diesen Kreis k_1^I hat eine Länge gleich dem Radius von K, also gleich $OQ_1 = OQ_2$.

Dasselbe gilt offenbar, wie man sich leicht vergewissert für die Senkrechte σ_2^I zu s_2^I und ebenso für andere Paare $s_1^{II}\, s_2^{II} \ldots$ der Involution. Dass die Ergebnisse auch dieselben bleiben, wenn die Involution harmonischer Polaren um S in Bezug auf K keine reellen Doppelstrahlen besitzt, wenn also S im Innern des Kreises liegt, ist ebenfalls unmittelbar klar. Dieses einfache Ergebniss, dass die Kreise, beschrieben über der zwischen jedem Strahlenpaar einer Involution harmonischer Polaren um einen Punkt S in Bezug auf einen Kreis K auf der aus dem Mittelpunkt des letzteren zu einem der Strahlen gefällten Normale gelegenen Strecke als Durchmesser, alle den gegebenen Kreis K orthogonal schneiden [1] dieses einfache Ergebniss, räumlich interpretirt, liefert uns das Mittel, die Existenz der gemeinsamen imaginären Erzeugenden nachzuweisen.

Bedeuten also in Fig. 8 $q_1\, q_2$ die gegebenen, sich in S schneidenden festen Geraden, für welche die Orte der Punkte mit constantem Abstandsverhältniss μ ermittelt werden sollen, so sind die Strahlenpaare der Involution unsere ausgezeichneten Geraden $s_1^I\, s_2^I$ u. s. w. Die σ_1^I, $\sigma_2^I \ldots$ können offenbar als Horizontalspuren von Kreisschnittebenen angesehen werden, und die Kreise $k_1^I\, k_2^I$ u. s. f. als die Umlegungen der Kreisschnitte. Wir sehen nun, dass die Tangentenlängen aus O (O in der Halbirungslinie von $q_1\, q_2$ gelegen) an alle diese Kreise die nämliche ist, dass alle diese Kreise auf der durch O zur Ebene $q_1\, q_2$ senkrechten Geraden, in welcher sich die Ebenen sämmtlicher Kreise schneiden, eine und dieselbe Involution [2] bestimmen, auf ihr die nämlichen zwei Punkte — die imaginären Doppelpunkte — und daher alle Kegeln, die nach diesen Punkten gehenden imaginären Erzeugenden gemein haben. Es

---

[1] In anderer Fassung lässt sich das geben, indem man über O und S als Durchmesser einen Kreis schlägt. Zieht man jetzt durch S eine beliebige Sehne und verbindet den Endpunkt mit O, so wird der Kreis über der Länge zwischen jenem Endpunkt und der Polare σ, den Kreis K orthogonal schneiden.

[2] Hier kann man wieder recht leicht die Bestätigung dafür erlangen, dass die vier gemeinsamen imaginären Erzeugenden sich als Schnitte der aus q_1 und q_2 an den imaginären Kugelkreis gehenden Tangentialebenen ergeben. Die Punktinvolution, die auf der durch O zur Ebene

erscheint überflüssig, näher darauf einzugehen, wie dasselbe auch für einen Punkt der zweiten Halbirungslinie des Winkels $q_1 q_2$ sich ergibt, und wie auch hier zwei imaginäre Erzeugende, welche allen Kegeln gemeinsam sind, folgen. Aus der Art der Beweisführung lässt sich ohne viele Mühe erkennen, dass es weiters keine anderen Erzeugenden geben könne, welche allen den Kegeln dieser Eigenschaft gemeinsam wären, als die vier, welche paarweise in den durch die Halbirungslinien des Winkels $q_1 q_2$ zur Ebene $q_1 q_2$ senkrecht gehenden Ebenen liegen. Es erscheint somit der Satz, dass die Gesammtheit der durch Veränderung von μ entstehenden orthogonalen Kegeln ein Büschel mit vier gemeinsamen imaginären Erzeugenden bilden, bewiesen.

Jede beliebige Ebene wird das Büschel der orthogonalen Kegeln nach einem Kegelschnittsbüschel mit vier imaginären Grundpunkten schneiden; speciell eine Ebene senkrecht zu einer der Winkelhalbirungslinien von $q_1 q_2$ nach einem Büschel ähnlicher und ähnlich gelegener Kegelschnitte mit zwei imaginären Grundpunkten in endlicher Entfernung; in jedem Kegelschnittsbüschel treten auch zwei Punkte auf, die als unendlich kleine Kegelschnitte aufzufassen sind, nämlich die Schnitte mit den in die Geraden $q_1 q_2$ degenerirenden Kegel für $\mu = 0$ und $\mu = \infty$.

9. Ehe wir die orthogonalen Kegel verlassen, seien noch einige Worte bezüglich der Übertragung auf die Kugel bemerkt, und auf einen Weg hingewiesen, auf welchen ebenfalls die Eigenschaften des orthogonalen Kegels und der Büschel solcher gefolgert werden können. Schneidet man einen orthogonalen Kegel (Doppelkegel) durch eine concentrische Kugel, so erhält man einen sphärischen Kegelschnitt besonderer Art, der den Namen Steiner-Chasles'scher Kegelschnitt führt. So wie sich nun die

$q_1 q_2$ senkrechten Geraden entsteht, wird aus q_1 sowohl, wie aus q_2, wie leicht einzusehen ist, durch rechtwinkelige Ebenenpaare (die aber nicht conjugirt sind in Bezug auf die Flächen des Büschels) projicirt, und diese Paare von Ebenen bilden daher rechtwinkelige Ebeneninvolutionen um q_1 respective q_2, deren Doppelebenen bekanntlich die nach dem unendlich fernen imaginären Kugelkreis gehenden Tangentialebenen sind, und die auch die Doppelpunkte der erwähnten Punktinvolution projiciren.

Sätze vom Büschel orthogonaler Kegel auf den sphärischen Kegelschnitt übertragen, so könnte man umgekehrt wie gesagt, von den letzteren auf erstere übergehen und namentlich auch die Erzeugungsweise des orthogonalen Kegels aus unendlich vielen Paaren congruenter Ebenenbüschel nachweisen.

Es sei hier auf eine Schrift über die sphärischen Kegelschnitte [1] hingewiesen, in welcher die Erzeugnisse projectivisch gleicher Strahlbüschel auf der Kugel Behandlung finden und nebst anderen Eigenschaften auch für den Steiner-Chasles'schen oder nach Schröter orthogonalen Kegelschnitt die der Entstehung aus unendlich vielen solcher Paare gleicher Strahlbüschel angegeben erscheint.

Bezüglich des Normal- oder Ergänzungskegels eines orthogonalen Kegels wollen wir noch anführen, dass die Geraden s_1 und s_2 des letztern die Focallinien des ersteren sind, (beide concentrisch vorausgesetzt). Dieser Normalkegel besitzt also Focallinien, die je zu einer seiner Tangentialebenen senkrecht stehen, und umgekehrt ist der Normalkegel eines Kegels, dessen Brennlinien zu je einer seiner Erzeugenden senkrecht stehen, ein orthogonaler, und eine Ebene senkrecht zu einer der Brennlinien schneidet den orthogonalen Kegel nach einem Kreis, den andern nach einer Parabel derart, dass der Brennpunkt derselben auf der Kreisperipherie liegt, die Axe aber durch den Mittelpunkt geht.

10. Analog dem Büschel orthogonaler Kegel erhalten wir ein solches orthogonaler Hyperboloide als die Gesammtheit der Flächen, die im Sinne der Chasles'schen Entstehungsweise als Ort von Punkten mit constantem Abstandsverhältniss μ von zwei festen windschiefen Geraden durch Variation dieses Verhältnisses erhalten werden. Dass durch Veränderung des Werthes von μ ein Büschel von Hyperboloiden mit vier imaginären gemeinsamen Erzeugenden (also gleichzeitig eine Flächenschaar) entsteht, hat Herr Schröter [2] bewiesen, indem er vorher nachwies, dass die gegebenen festen Geraden conjugirt

---

[1] „Der sphärische Kegelschnitt" Inauguraldissertation von Heinrich Vogt. Breslau 1873.

[2] LXXXV. Band von Crelle's Journal, pag. 79.

in Bezug auf alle Flächen, die vermöge der verschiedenen Werthe von μ entstehen, sind, und die Träger von rechtwinkeligen Ebeneninvolutionen gebildet aus Paaren conjugirter Ebenen. Da jede der Ebeneninvolutionen auf der andern Geraden eine elliptische Punktinvolution ausschneidet, so geben die vier Verbindungslinien der vier imaginären Doppelpunkte vier imaginäre Gerade, welche in Bezug auf alle Flächen sich selbst conjugirt sind, also auf allen liegen, und die Grundcurve des Büschels — der Schaar — orthogonaler Hyperboloide bilden. Wir können weiters über die Lage dieser vier imaginären Geraden Einiges angeben, indem wir Folgendes bedenken: Die imaginären Doppelpunkte der elliptischen Punktinvolutionen auf den conjugirten Geraden, (in welchen diese die Ebeneninvolutionen durchdringen) werden augenscheinlich durch die imaginären Doppelebenen der orthogonalen Ebeneninvolutionen gegenseitig ausgeschnitten; diese Doppelebenen sind aber bekanntlich keine andern als die Tangentialebenen aus den Geraden an den unendlich fernen imaginären Kugelkreis. Die Stellungen dieser vier Ebenen bilden ein dem imaginären Kugelkreis umgeschriebenes Vierseit, die zwei imaginären Diagonalen enthalten die Richtungen der vier in Rede stehenden Schnittgeraden und bilden mit der dritten reellen Diagonale, der Stellung der Richtungsebene von den gegebenen festen Geraden, ein Tripel conjugirter Stellungen in Bezug auf den Kugelkreis, also die Stellungen von Ebenen die unter sich senkrecht stehen müssen, daher die vier imaginären allen Flächen gemeinsamen Erzeugenden paarweise zu zwei Ebenen parallel sind, welche senkrecht zu einander und senkrecht zur Richtungsebene der festen Geraden stehen; wir werden alsbald noch Näheres über die Lage derselben angeben. Für $\mu = 0$ und $\mu = \infty$ artet die Fläche in ein unendlich dünnes orthogonales Hyperboloid, in je eine der beiden festen Geraden q_1 und q_2 wollen wir sie nennen, aus. Für $\mu = 1$ dagegen entsteht ein gleichseitig hyperbolisches Paraboloid, dessen Scheitel die Mitte des kürzesten Abstandes von $q_1\, q_2$ ist.

Die zu den Kreisschnitten senkrechten, für die orthogonalen Hyperboloide charakteristischen Geraden $s_1\, s_2$ sind parallel zur Ebene $q_1\, q_2$, schneiden also die zu $q_1\, q_2$ senkrechte Transversale ebenfalls senkrecht; ferner bilden ihre Richtungen ein involuto-

risches Strahlbüschel mit den Richtungen von q_1 und q_2 als Doppelstrahlen, und die Endpunkte der einen Axe, die für alle Flächen mit der zu $q_1\,q_2$ senkrechten Transversale p zusammenfallen, sind jedesmal durch die Schnittpunkte dieser Transversale mit q_1 und q_2 harmonisch getrennt. Alles dieses ergibt sich unmittelbar aus der Construction dieser Flächen im Sinne Chasles' bezüglich welcher wir, um nicht reproduciren zu müssen, auf die vorzügliche Abhandluung des Herrn Schröter an citirter Stelle verweisen.

Wir sehen also, dass das Büschel (oder die Schaar) der so entstehenden orthogonalen Hyperboloide eine gemeinsame Hauptaxe besitzt, durch welche die reellen Diametralkreisschnitte der Flächen gehen; eben dieselbe Gerade ist auch der Ort der Mittelpunkte der Flächen der Schaar.

Das Paraboloid, das in der Schaar vorkommt, hat zu Hauptebenen Ebenen, welche durch die gemeinsame Axe, die ja auch die Axe des Paraboloides ist, und die Richtungen der Winkelhalbirungslinien von q_1 und q_2 bestimmt sind ($\mu = 1$). Zu diesen Hauptebenen, welche auch die Richtungsebenen der Fläche sind, müssen die vier imaginären Grundkanten, welche, weil allen Flächen, auch dem Paraboloid angehörend sind, parallel sein.

11. Demzufolge ist auch hier klar, dass das Büschel der orthogonalen Hyperboloide durch irgend eine, einer Richtungsebene des gleichseitigen Paraboloides parallele Ebene nach einem Büschel ähnlicher und ähnlich gelegener Kegelschnitte und zwar Ellipsen geschnitten wird; auch hier treten zwei Punkte als unendlich kleine, dem Büschel angehörige Kegelschnitte auf.

Bei diesem Büschel von Flächen interessiren besonders auch die Querschnitte mit Ebenen, welche durch eine der festen Geraden q_1 oder q_2 gehen.

Hier fallen die vier Schnittpunkte mit den vier imaginären gemeinsamen Erzeugenden in zwei imaginäre zusammen (die Doppelpunkte der elliptischen Involution auf dieser Geraden). Die Gesammtheit der Kegelschnitte, die so entstehen, wird daher ein Büschel und eine Schaar gleichzeitig sein, nämlich ein Büschel von Kegelschnitten mit imaginärer doppelter Berührung mit der betreffenden Geraden q_1 respective q_2 als Berührungssehne und mit der Spur der andern als Pol jener

Sehne. Ist insbesondere eine solche Querschnittebene senkrecht zur conjugirten Geraden, so haben alle Kegelschnitte einen gemeinsamen Brennpunkt in dem Durchstosspunkt jener und die gemeinsame Leitlinie ist die Gerade q, durch welche die Querschnittebene geht. Jedoch ist das nur dann möglich, wenn die $q_1\,q_2$ einen Winkel von 90° einschliessen, woselbst dann ein Büschel orthogonaler Hyperboloide entsteht, welche zwei gemeinsame Hauptebenen besitzen, und die in Rede stehende Querschnittebene ist dann immer eine dieser Hauptebenen.

Eine Ebene, parallel mit $q_1\,q_2$ schneidet nach einem Kegelschnittsbüschel, in welchem die reellen Grenzpunkte (die unendlich kleinen Kegelschnitte) unendlich fern zu liegen kommen, und die Kegelschnitte des Büschels sind lauter concentrische Hyperbeln, deren Asymptoten parallel den respectiven $s_1\,s_2$ sind, also ein involutorisches Strahlbüschel bilden, mit den reellen Doppelstrahlen $q_1\,q_2$, in deren Richtung unendlich fern die Grenzpunkte des Büschels liegen. Zur Querschnittebene gibt es eine einzige Fläche der Schaar, welche sie berührt und welche, wie leicht übersehen werden kann, von ihr in einer Hyperbel geschnitten wird, die in die beiden Geraden $s_1\,s_2{}^1$ degenerirt. Auf diesen zwei Geraden liegen die vier imaginären Grundpunkte des Büschels aller Hyperbeln, welche daher auf ihnen identische Involutionen bestimmen.

12. Wir schliessen an das Vorausgehende die Untersuchung über den Ort der Geraden $s_1\,s_2$ der Schaar der orthogonalen Hyperboloide dieser Entstehungsart.

Es ist offenbar evident, dass die vier imaginären gemeinsamen Erzeugenden, da sie ein windschiefes Viereck bilden, in jeder Fläche den zwei verschiedenen Regelschaaren angehören. Bezeichnen wir sie mit $i_1{}^1\,i_2{}^1$ und $j_1\,j_2$, so ist zunächst nothwendig, dass alle die $s_1\,s_2$, welche in den Flächen zur Schaar der $j_1\,j_2$ gehören, Transversalen zu $i_1{}^1\,i_2{}^1$ sein müssen; dass sie auch die zu q_1 und q_2 senkrechte Transversale, die gemeinsame Hauptaxe der Flächen des Büschels, sei sie mit p bezeichnet, schneiden müssen und zwar letztere senkrecht, ist früher schon bemerkt worden. Die $s_1\,s_2$ der einen Regelschaar bilden daher die eine Regelschaar eines gleichseitigen hyperbolischen Paraboloides mit den Richtungsebenen der

Geraden $q_1 q_2$ und $i_1^1 i_2^1$, also einer der Richtungsebenen des Paraboloides des Büschels. Bezüglich der $s_1^1 s_2^1$, welche zur andern Regelschaar gehören, folgt ebenso, dass sie zu $j_1 j_2$ und p Transversalen sein müssen und also die eine Regelschaar eines zweiten gleichseitigen hyperbolischen Paraboloides bilden, dessen Richtungsebenen wieder jene von q_1 und q_2 und die zweite Richtungsebene des Paraboloides des Büschels sind.

Beide Paraboloide durchdringen sich in einem windschiefen Vierecke bestehend aus den beiden Geraden q_1 und q_2 (diese gehören ja jedem der beiden Paraboloide an, da mit ihnen für $\mu = 0$ und $\mu = \infty$ $s_1 s_2$ und $s_1^1 s_2^1$ zusammenfallen) der Linie p und der Stellung der gemeinsamen Richtungsebene, welche auch jene der q_1 und q_2 ist.

Diese beiden Paraboloide stehen mit jenem des Büschels in dem Zusammenhang, dass jedes eine Richtungsebene mit ihm, beide aber die Richtebene von q_1 und q_2 gemein haben. Der Schnitt eines der letztern Paraboloide mit dem des Büschels besteht aus den zwei imaginären Geraden einer der Scheitelerzeugenden des letztern und der Stellung der gemeinsamen Richtebene; da aber die Scheitelerzeugenden des Paraboloides, die durch die Mitte des kürzesten Abstandes gehenden Winkelhalbirenden von $q_1 q_2$ sind, so haben wir ferner für die vier imaginären, allen Flächen des Büschels gemeinsamen Erzeugenden das Ergebniss, dass sie diese bestimmten reellen Geraden paarweise schneiden und zwar in der Weise, dass diese ihre kürzesten Abstände angeben würden.

13. In Fig. 6 wurde ein orthogonales Hyperboloid in orthogonaler axonometrischer Projection (und zwar isometrisch) dargestellt. Die Axen des Hyperboloides wurden $a:b:c = {}^1/_3 : {}^1/_4 : {}^1/_5$ angenommen, wodurch die Relation

$$\frac{1}{a^2} = \frac{1}{b^2} - \frac{1}{c^2}$$

erfüllt erscheint, welche für jedes orthogonale Hyperboloid gilt.[1]

---

[1] Crelle. Band LXXXV, pag. 46 und Salmon-Fiedler Analyt. Geom. des Raumes, Bd. I, 3. Auflage, p. 126.

Es sind einige Erzeugende jeder Schaar dargestellt und man sieht die durch $g_1 g_2 \ldots$ auf s_2[1] ausgeschnittene symmetrische Involution.

Wegen $\sqrt{a^2-b^2} \cdot \sqrt{c^2+a^2} = a^2 = \overline{OA}^2$ sind F_{ab} und F_{ac} conjugirte Punkte und die Leitlinien des elliptischen Querschnittes in der ab-Ebene und des hyperbolischen in der ac-Ebene gehen durch die benachbarten Brennpunkte und sind, wie H. Schröter a. a. O. beweist, Träger rechtwinkeliger Ebeneninvolutionen conjugirter Ebenenpaare. Für diesen speciellen Fall, wo die q_1 und q_2 senkrecht zu einander sind, würden alle Flächen des Büschels die beiden Hauptebenen ab und ac gemeinsam haben.

14. Auf ein anderes Büschel orthogonaler Hyperboloide kommt man auf folgende Weise[1]:

Hält man nämlich die Axe $2a$ fest, welche den kürzesten Abstand von s_1 s_2 bildet, und variirt den Winkel dieser, jedoch so, dass die Halbirungslinie ihres Richtungsunterschiedes unverändert bleibt, so entsteht ebenfalls ein Büschel orthogonaler Hyperboloide, und zwar werden diese concentrisch und coaxial sein und in doppelter Berührung unter sich in den Endpunkten der Axe $2a$.

Als Grundcurve dieses Büschels erscheinen zwei Ellipsen in den Ebenen, welche die Winkel der durch a gehenden Hauptebenen halbiren; die orthogonalen Projectionen dieser Ellipsen auf eine der Hauptebenen durch $2a$ sind Kreise vom Radius a. Die Diametralkreisschnitte aller Flächen des Büschels liegen auf der mit $2a$ als Durchmesser beschriebenen concentrischen Kugel.

Wir gelangen auf recht einfache Weise zu diesem Ergebnisse durch Folgendes:

Ist in Fig. 3 P ein Punkt der Peripherie des Kreises vom Radius a, und $s_1 \perp PO$ die eine Asymptote einer Hyperbel, deren Axen y und z seien und die durch P geht, und lässt man für jeden Punkt P auf diese Weise eine Hyperbel entstehen, so erhält man ein Büschel concentrischer coaxialer Hyperbeln,

---

[1] Geometrische Mittheilungen von W. Fiedler. Vierteljahrsschrift der Zürcher Naturforschenden Gesellschaft. Jahrgang 1879. (Band XXIV, pag. 151 u. s. f.)

welche vier reelle Grundpunkte besitzen, die die Eckpunkte des dem Kreis zu q und z parallel **umschriebenen Quadrates** sind.

Seien nämlich b und c die Halbaxen einer auf diese Art construirten Hyperbel, so ist die Gleichung derselben

$$\frac{y^2}{b^2}-\frac{z^2}{c^2}=1.$$

Nun ist aber die Gleichung der Hyperbel bezogen auf ihre Asymptoten $4mn=e^2$ wobei e die Excentricität bedeutet.

Da

$$m=\frac{a}{\sin 2\alpha} \text{ und } n=a \operatorname{ctg} 2\alpha$$

ist, so folgt

$$e^2=4mn=\frac{4a^2 \cos 2\alpha}{\sin 2\alpha}=\frac{\alpha^2 \cos 2\alpha}{\sin^2 \alpha \cos^2 \alpha}$$

Nun ist

$$b^2=e^2 \sin^2 \alpha=\frac{a^2 \cos 2\alpha}{\cos^2 \alpha}$$

und

$$c^2=e^2 \cos^2 \alpha=\frac{a^2 \cos 2\alpha}{\sin^2 \alpha}.$$

Die Gleichung der Hyperbel wird daher:

$$y^2 \sin^2 \alpha - z^2 \cos^2 \alpha = a^2 \cos 2\alpha.$$

Die Schnittpunkte mit der unter 45° gegen y und z gehenden Geraden $y=\pm z$ haben sodann die Coordinaten $y=\pm a$, $z=\pm a$, also vom Winkel der Asymptoten ganz unabhängig, allen Hyperbeln gemein.

Denkt man sich zur Ebene des Kreises eine Normale in O und auf diese nach aufwärts und nach abwärts die Länge a aufgetragen, so ist durch diese begrenzte Gerade als Axe, und jede Hyperbel des betrachteten Büschels ein **orthogonales Hyperboloid** (da die zu s_1 oder s_2 senkrechten Ebenen dasselbe nach Kreisen schneiden) bestimmt und die durch die Endpunkte von $2a$ jeweilen zu den Asymptoten der Hyperbeln parallel gezogenen Geraden sind die charakteristischen Geraden der orthogonalen Hyperboloide.

Für $\alpha=45°$ degenerirt die Hyperbel in zwei zu einander senkrechte Gerade, das Hyperboloid in ein rechtwinkeliges

Ebenenpaar; für $\alpha = 0$ und $\alpha = 90°$ dagegen, degenerirt die Hyperbel jeweilen in zwei zur z- oder y-Axe parallele Gerade, das orthogonale Hyperboloid in beiden Fällen in Rotationscylinder.

Aus der früher entwickelten Gleichung der Hyperbel folgt auch die zwischen den Hauptaxen des orthogonalen Hyperboloides jederzeit bestehende Relation

$$\frac{1}{b^2} - \frac{1}{c^2} = \frac{\cos^2\alpha}{a^2\cos 2\alpha} - \frac{\sin^2\alpha}{a^2\cos 2\alpha} = \frac{1}{a^2}$$

wobei a die mittlere Hauptaxe ist.

Dass alle Flächen des Büschels somit die in den genannten Halbirungsebenen gelegenen Ellipsen gemein haben, und dass diese sich auf jene Hauptebenen als Kreise projiciren etc., ist nach dem Gesagten sofort ersichtlich.

15. Wie man auch auf rein geometrischem Wege zu diesem Resultate gelangen kann, soll im Nachstehenden gezeigt werden.

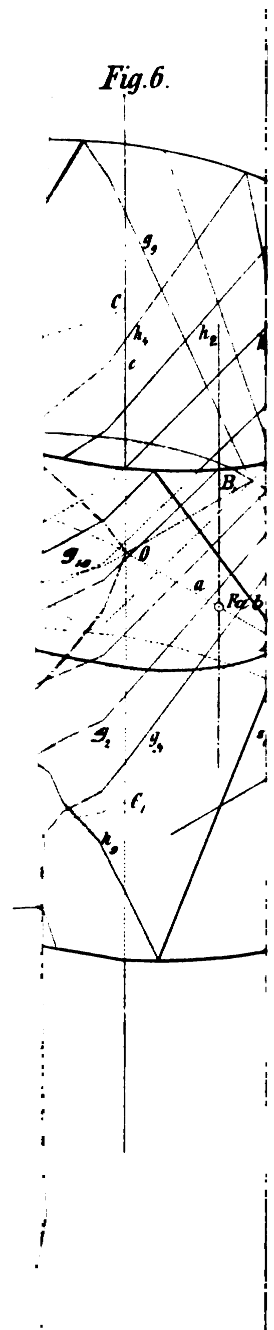
Sind in Fig. 4 $s_1' \, s_2'$ die horizontalen Projectionen von s_1 und s_2, letztere horizontal gedacht, nehmen wir die Aufrissebene unter 45° gegen y und z, welche die Winkelhalbirenden von $s_1 \, s_2$ sind, an, so kommen die umgelegten Aufrisse nach s_1'' und s_2''. In $S_1'' \, S_1' \, S_2'' \, S_2'$ sind die Projectionen der Durchstosspunkte von s_1 und s_2 mit der Aufrissebene, oder, wenn man will, die Projectionen der Endpunkte der vorhin mit $2a$ bezeichneten Hauptaxe. Legt man durch s_1 und s_2 Ebenen senkrecht gegeneinander, so erzeugen sie durch ihren Schnitt ein orthogonales Hyperboloid und der Querschnitt mit der Aufrissebene wird eine Ellipse sein; dass diese Ellipse, deren eine Axe offenbar $2a$ ist, als zweite Axe HH_1 hat, und dass sie allen der in Rede stehenden Hyperboloiden, welche dieselbe Axe $2a$ und dieselben Hauptebenen haben, gemeinsam ist, ist zu zeigen, und ist offenbar dadurch erledigt, wenn nachgewiesen wird, dass H z. B. allen Flächen gemeinsam ist, denn dann haben sie offenbar alle, die ganze Ellipse gemein (drei Punkte und die Tangenten in denselben also mehr als nöthig; in H ist die Tangente vertical).

Die Ebene $s_1 \, H$ hat als verticale Spur σ_2 und als horizontale Spur $\sigma_1 \parallel s_1'$. Zu dieser Ebene $s_1 \, H$ haben wir durch s_2 eine Ebene senkrecht zu legen, um im Schnitt eine Erzeugende der Fläche

zu erhalten. Zu diesem Zwecke fällen wir am bequemsten aus S_1 ein Perpendikel zur ersten Ebene, dessen Projectionen senkrecht zu den gleichnamigen Spuren sind, π' und π''.

P' und P sind die Projectionen des Durchschnittspunktes desselben mit der Grundrissebene und die Horizontaltrasse geht also durch $P' \parallel s_2'$. Dass diese aber durch H gehen muss, folgt daraus, dass P' ein bestimmter fester Punkt, nämlich die Mitte von $S' H$ ist, als zu H in Bezug auf den Kreis harmonisch conjugirt; ferner muss die zu $s_2' \parallel$ durch P mit $S_1' H$ denselben Winkel einschliessen wie π', also es muss die Horizontalspur der zweiten Ebene durch H gehen. Da für jedes beliebige andere Paar von s jedesmal σ_2 und π'' unverändert die nämlichen bleiben, und somit auch P', während π' und die Horizontalspur der andern Ebene stets ein gleichschenkeliges Dreieck über der Spur der Aufrissebene mit der Spitze in der Geraden $P' P$ und dem einen Basispunkt in O bilden müssen, so erscheint die Behauptung erwiesen, und auch dass die orthogonalen Projectionen der Ellipse auf eine der zur Grundrissebene senkrechten Hauptebene Kreise sind, bedarf keines weiteren Beweises.

Die verschiedenen Schnittsysteme dieses Büschels von orthogonalen Hyperboloiden ergeben sich sehr einfach.


Fig. 6.
C
c
B
O
a

Untersuchungen über das Idrialin.

Von Dr. **Guido Goldschmiedt,**
Privatdocent der Chemie an der Wiener Universität.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth. XXXIII.)

Idrialin nannte Dumas[1] eine Substanz, welche er aus Proben eines in Pariser Sammlungen vorgefundenen Minerals aus Idria dargestellt hatte. Dieses Mineral war damals schon lange bekannt. Mehrfach ist dessen in Schriften aus dem vorigen Jahrhunderte gedacht, und überall deutet der ihm beigelegte Name auf dessen Eigenschaft hin, sich an einer Flamme zu entzünden. Branderz heist es bei Scopoli[1], *Minera Hydrargyri phlogistica friabilis* in dem Index fossilium von Born (1772); ausserdem geschieht dessen Erwähnung durch Ferber (1774), und ausführlich beschreibt dasselbe Haquet in seiner Orictografia carniola (1778). Von Haquet werden ebenso wie von Born drei Varietäten unterschieden. Er scheint der Erste gewesen zu sein, welcher die Beobachtung gemacht hat, das Mineral gebe beim Erhitzen ein Sublimat von dünnen feinen Blättchen. Dieses Verhalten beschreibt später auch noch Paissé[2]. Der beim Erhitzen des Minerals absublimirende Körper wurde aber, wie bereits erwähnt, zuerst durch Dumas[3] zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht, ohne dass bis dahin eine chemische Analyse des Minerales selbst bekannt gewesen wäre. Angeregt durch Dumas Mittheilung unternahm Schrötter[4] ein eingehendes Studium des-

---

[1] Annales de Chimie et Physique I. (1832) p. 193.

[2] Tableau méthodique des espèces minérales; J. A. H. Lucas II p. 315 (1813).

[3] l. c.

[4] Baumgartner's Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften III. (1835) p. 245 und IV (1837) p. 5.

selben für welches er den Namen Idrialit vorschlägt. Diesem Forscher verdankt man eine Reihe von Aschenanalysen des Minerals und von Bestimmungen seines Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes. Es stellte sich hierbei heraus, dass das relative Verhältniss von Kohlenstoff und Wasserstoff in allen untersuchten Fällen ein constantes und mit dem von Dumas gefundenen übereinstimmendes sei, obwohl die Menge verbrennbarer Substanz zwischen sehr weiten Grenzen schwanke. Auch mit reinem Idrialin hat Schrötter eine Anzahl von Reactionen ausgeführt, ohne aber über Zusammensetzung und Eigenschaften der entstehenden Producte Näheres mitzutheilen.

Beinahe gleichzeitig mit Schrötter hat Laurent[1] Beiträge zur Kenntniss des Idrialin geliefert. Die drei genannten Chemiker stimmen in der Ansicht überein, dasselbe sei ein Kohlenwasserstoff, Dumas und Laurent auf Grund der von ihnen ausgeführten Analysen der reinen Substanz. Dieser Ansicht wiederspricht Bödeker[2], welcher durch mehrere mit grosser Sorgfalt ausgeführte Analysen nachweist, dass das Idrialin Sauerstoff enthalte und die Formel $C_{42}H_{28}O$ ($C=12$) für dasselbe berechnet.

Obwohl seither keine experimentellen Untersuchungen über diesen Gegenstand vorliegen, welche diese Formel widerlegen, und überdiess Gerhardt[3] darauf aufmerksam gemacht, dass selbst die alten Analysen Laurent's und Dumas' nach dem neuen Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet, zur selben procentischen Zusammensetzung führen, wie jene Bödeker's, so scheint doch das Vertrauen zu Bödeker's Angaben kein sehr grosses gewesen zu sein, denn in vielen Lehrbüchern findet man das Idrialin entweder geradezu als Kohlenwasserstoff aufgeführt[4], oder doch Zweifel darüber geäussert, ob dasselbe sauerstoffhältig sei oder nicht. Auch ob es sich nicht um ein Gemenge eines sauerstoffhältigen Körpers mit einem Kohlenwasserstoffe[5]

---

[1] Annales de Chimie et de Physique LIX (1835) p. 385 und LXVI (1837) p. 143.

[2] Annalen der Chemie und Pharmacie LII (1844) p. 100.

[3] Gerhardt, Lehrbuch der organischen Chemie, 4. Bd., p. 327.

[4] Richter, Kurzes Lehrbuch der organ. Chemie, p. 635.
Fittig, Wöhler's Grundriss der organ. Chemie, p. 628.

[5] Kolbe, Ausführl. Lehrb. d. organ. Chemie III. 2. Abth., p. 395.

handle, wird in Frage gestellt. Ferner wird geradewegs ausgesprochen [1], „es sei wohl klar, Bödeker habe etwas Anderes untersucht als das Idrialin, das Dumas und Schrötter vor sich hatten". Diesem Umstande ist es wohl zuzuschreiben, dass Liebermann [2] gelegentlich seiner Untersuchung über das Chrysen, den „aus Idrialit durch Benzol ausziehbaren Kohlenwasserstoff", oxydirte, um dessen „Chinon" mit dem Chrysochinon zu vergleichen, und aus Dumas' und Laurent's Analysen für Idrialin die Formel $C_{22}H_{14}$ vorschlug.

Ich habe nun bereits vor einem Jahre durch eine vorläufige Mittheilung [3] bekannt gemacht, dass von mir ausgeführte Analysen des Idrialins genau zu der von Bödeker ermittelten procentischen Zusammensetzung führten, und glaube, dass die Ansicht, es hätten die verschiedenen Forscher nicht mit demselben Untersuchungsobjecte zu thun gehabt, durch die Übereinstimmung aller übrigen Angaben, sowie durch die Thatsache, dass die umgerechneten Analysen Laurent's und Dumas' dieselben Werthe liefern wie Bödeker's und meine eigenen Bestimmungen, zur Genüge wiederlegt erscheinen dürfte.

Meine Analysen beziehen sich auf Materiale von verschiedener Provenienz. Da mir auch ein Theil von Schrötter's Präparaten zur Verfügung stand, kann ich wohl behaupten, dass auch er mit derselben Substanz gearbeitet habe. Ausserdem haben noch Herr Regierungsrath Professor Bauer in Wien und Herr Dr. G. Schultz in Strassburg meine Arbeit durch freundliche Überlassung kleiner Quantitäten des Minerales gefördert. Die Hauptmenge kam mir von der löblichen k. k. Bergverwaltung in Idria auf Veranlassung des hohen k. k. Ackerbauministeriums und durch Vermittlung der hohen kais. Akademie der Wissenschaften zu. Den genannten Behörden fühle ich mich für die bereitwillige Unterstützung meiner Untersuchung zu grossem Danke verpflichtet.

---

[1] Rammelsberg, Handb. d. Mineralchemie, p. 719.

[2] Berichte der deutschen chem. Gesellsch. III. p. 154.

[3] Sitzb. der k. Akad. der Wissenschaften LXXVIII. II. Abth. Juli-Heft 1878.

Zur Gewinnung des Idrialins aus Idrialit habe ich verschiedene Wege benützt, und zwar wurde ein Theil durch Sublimation, beziehungsweise Destillation erhalten. Man bedient sich hierbei mit Vortheil kleiner Retorten aus schwer schmelzbarem Glase, deren Hals sehr weit und cylindrisch ist. Es ist dies nothwendig um ein Verstopfen des Retortenhalses zu vermeiden. Während des Erhitzens wird ein langsamer Strom trockener Kohlensäure durch den Apparat geleitet. Die Erscheinungen, die man bei dieser Operation beobachtet, entsprechen ganz der von Dumas gemachten Beschreibung. Man erhält anfangs ein sehr feines, weisses, je nach den verwendeten Stücken des Minerales mehr oder weniger mit Quecksilberkügelchen vermengtes Sublimat; steigert man die Temperatur, so kommt das Mineral ins Sieden, und das Destillat condensirt sich in dem höchsten Theile des Retortenhalses in Gestalt von dichten gelb bis hellbraun gefärbten krystallinischen Krusten. Als Rückstand bleibt in der Retorte eine sehr leichte, poröse kohlige Masse. Die aus dem Retortenhalse austretenden Dämpfe riechen stark nach Schwefelwasserstoff. Das so erhaltene Product wurde aus Xylol umkrystallisirt, wobei durch Filtration der heissen Lösung das Quecksilber entfernt wurde.

Der zweite Weg, der zur Darstellung eingeschlagen wurde, beruht auf der Anwendung von Lösungsmitteln. Es ist bekannt, dass der Idrialit sich in allen gewöhnlich verwendeten Flüssigkeiten sehr schwer löst; mit ziemlich gleichem Erfolge wurde Terpentinöl, Amylalkohol und Xylol benutzt. Die aus Lösungsmitteln einmal abgeschiedene Substanz wird dann von denselben in viel reichlicherem Masse aufgenommen. Auch Benzol ist dafür ein recht gutes Lösungsmittel, und selbst Alkohol bringt sie bei Siedehitze merklich in Lösung. Man erhält das Idrialin auf diese Weise in schönen etwas gelblich gefärbten Blättchen, welche zur Analyse nochmals in Xylol aufgelöst und durch Thierkohle entfärbt, nach der Abscheidung abfiltrirt mit Alkohol gewaschen und getrocknet wurden. Ebenso wurde das durch Sublimation gewonnene Product zur Analyse gereinigt. Es ist dann blendend weiss und die Blättchen zeigen eine schwache blaue Fluorescenz.

I. 0·2946	Gr. Subst.	gaben	0·9905	Gr.	Kohlens.	u.	0.1390	Gr.	Wasser
II. 0·2936	„	„	0·9880	„	„	„	0·1413	„	„
III. 0·2281	„	„	0·7695	„	„	„	0·1074	„	„
IV. 0·1853	„	„	0·6210	„	„	„	0·0907	„	„

In 100 Theilen

	Gefunden				Mittel
	I	II	III	IV	
C	91·69	91·77	92·00	91·34	91·71
H	5·24	5·35	5·23	5·44	5·32

Zum Vergleiche füge ich auch die früher gefundenen nach dem Atomgewicht des Kohlenstoffes C = 12 berechneten Zahlen bei, und zwar:

	von Dumas	von Laurent
C......	91·8	91·7
H	5·1	5·3

	von Bödeker				Mittel
	I	II	III	IV	
C.....	91·7	91·5	92·0	91·6	91·7
H.....	5·4	5·3	5·3	5·3	5·3

Diese Zahlen sowohl als die schon damals von mir studirten Derivate des Idrialins veranlassten mich[1] für dieses statt Bödeker's Formel $C_{42}H_{28}O$ die besser stimmende Formel $C_{40}H_{28}O$ vorzuschlagen. Eine später dargestellte Verbindung machte es aber nothwendig, doppelt so viel Kohlenstoffatome im Molekülc anzunehmen, und da bei allen aus dem Idrialin erhaltenen Substanzen gegenüber der verdoppellten Formel $C_{80}H_{56}O_2$ zu wenig Wasserstoff gefunden wurde, so dürfte wohl $C_{80}H_{54}O_2$ der richtige Ausdruck für dasselbe sein.

	Berechnet für $C_{80}H_{54}O_2$	Gefunden im Mittel
C.....	91·77	91·71
H	5·16	5·32

Ich habe mich vielfach bemüht, eine Controle für diese Formel zu finden. Die Beobachtung, dass das Idrialin, im Zustande

[1] l. c.

grösster Reinheit, bei der Destillation nur geringe Spuren von Zersetzung zeige (Dumas führt an, es gingen $^9/_{10}$ der angewandten Menge verloren), liess mich hoffen, es werde möglich sein, wenigstens annährend dessen Dampfdichte zu bestimmen. Bei einem nach V. Meyer's[1] Methode im Schwefeldampfe unter Anwendung Wood'scher Legirung als Sperrflüssigkeit ausgeführten Versuche wurde ein so hohes Molekulargewicht gefunden, dass wohl anzunehmen ist, die Substanz sei nicht vollständig verdampft gewesen. Eine zweite Bestimmung nach dem von Sommaruga[2] modificirten Dumas-Habermann'schen Verfahren im Schwefeldampfe bei nur 83·9 Mm. Quecksilberdruck ausgeführt, ergab eine Dichte von 9·58 während obige Formel 36·2 verlangt. Es hatten sich also jedenfalls gasförmige Zersetzungsproducte gebildet. Im Ballon war übrigens nur eine geringe Schwärzung der Gefässwände eingetreten. Auch nach der schönen Luftverdrängungsmethode V. Meyer's[3] werden keine brauchbaren Werthe erhalten; im Bleibade in Stickgas wurde D = 10·09 gefunden.

Erfolglos war auch das Bemühen aus der Zusammensetzung einer Pikrinsäureverbindung die Molekulargrösse des Idrialin zu ermitteln. Meines Wissens sind bisher solche Molekül-Verbindungen zwar ausschliesslich von Kohlenwasserstoffen bekannt, aber es lag nahe bei einer Substanz, welche in ihrem Habitus, in ihrem Verhalten so viel Ähnlichkeit mit diesen Körpern zeigt, wie das Idrialin, die Möglichkeit der Bildung einer analogen Verbindung vorauszusetzen.

Wenn man eine gesättigte siedende Lösung von Idrialin in Benzol oder Xylol mit der ihr nach obiger Formel äquivalenten Menge Pikrinsäure in dem gleichen Lösungsmittel vermischt, so färbt sich die Flüssigkeit in der That intensiv roth; lässt man erkalten, so krystallisirt aber nur Idrialin aus. Dampft man die Lösung ein, und man kann hiermit ziemlich weit gehen, ohne dass in der Wärme eine Ausscheidung erfolge, so erhält man beim Erkalten eine Krystallisation, welche dunkelroth gefärbt

---

1 Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. IX, p. 1216.

2 Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. LXXVIII. II. Abth. Juli-Heft 1878.

3 Ber. der deutschen chem. Gesellsch. XI, pag. 2253.

ist und welche über dem Niveau der Flüssigkeit am Rande der Gefässe in blumenkohlartigen Formen hinauf kriecht. Am Boden scheidet sich Idrialin ab. Diese rothen Massen fühlen sich schmierig an, und wenn man dieselben unter dem Mikroskope betrachtet, so zeigt es sich, dass sie keineswegs homogen sind. Durch oft wiederholtes Waschen mit kaltem Benzol und Umkrystallisiren aus heissem, wollte es nicht gelingen ein Product zu erzielen, welches zur Analyse tauglich gewesen wäre. Die Verbindung scheint auch im festen Zustande wenig beständig zu sein, da die ausgeschiedene rothe Substanz an der Luft sehr schnell ihre Farbe verändert. Immerhin ist die Bildung einer molekularen Verbindung der Pikrinsäure mit einem Sauerstoff enthaltenden Körper von Interesse, auch wenn sie den eigentlichen Zweck des Versuches, die Molekulargrösse des Idrialins festzustellen, zu erfüllen nicht geeignet ist.

Einwirkung von Brom.

Kocht man Idrialin mit Eisessig am aufsteigenden Kühler und setzt, so lange als Entfärbung eintritt, eine Lösung von Brom in Eisessig zu, so entwickelt sich viel Bromwasserstoff, und es geht alles in Lösung, auch wenn der Eisessig zur vollständigen Aufnahme des Idrialin unzureichend war; da die entstehende Bromverbindung eben leichter löslich ist. War aber das vorhandene Lösungsmittel auch für diese ungenügend, so ballt sie sich in der siedenden Flüssigkeit zu weichen braunrothen Klumpen zusammen. Beim Erkalten der Essigsäure scheidet sich die Bromverbindung als rothgelbes Pulver ab, das aus Eisessig-Lösung nochmals gewonnen, gewaschen, getrocknet und analysirt wurde.

I. 0·3991 Gr. Subst. gaben 0·6980 Gr. Kohlens. u. 0·0790 Gr. Wasser
II. 0·4825 „ „ „ 0·8430 „ „ „ 0·0925 „ „
III. 0·4655 „ „ „ 0·5235 „ Bromsilber.
IV. 0·5014 „ „ „ 0·5634 „ „

In 100 Theilen

	Gefunden				Berechnet für $C_{80}H_{42}Br_{12}O_2$
	I	II	III	IV	
C	47·69	47·44	—	—	48·14
H	2·19	2·13	—	—	2·11
Br....	—	—	47·85	47·78	48·14

Die so erhaltene Substanz ist demnach ein Substitutionsproduct des Idrialin, in welchem 12 H des letzteren durch 12 Br vertreten sind. Es scheint nicht krystallinisch zu sein, wird in siedendem Wasser weich, ebenso in kochendem Alkohol, von dem geringe Mengen gelöst werden. Von Eisessig wird es ziemlich leicht aufgenommen und scheidet sich daraus beim Erkalten, der heissen Lösung als rothgelbes Pulver ab. Wird es durch Wasser daraus gefällt, so erhält man hellgelbe Flocken. Sehr leicht löst es sich in heissem Chloroform oder Benzol. Kalte Schwefelsäure verändert das Bromproduct nicht, beim Erwärmen wird die Lösung prachtvoll und intensiv violett gefärbt; die Färbung verschwindet bei Verdünnung mit Wasser.

Ein zweites Bromderivat wird auf folgende Weise erhalten: Idrialin wird in einem Kölbchen mit Wasser übergossen, und so viel Brom zugegossen, dass sich das Idrialin in demselben unter Wasser auflöst, hierauf wird so lange unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, bis alles überschüssige Brom entweicht. Wenn hiebei der Punkt eintritt, wo das vorhandene Brom die Bromverbindung nicht mehr in Lösung zu erhalten vermag, so erscheint diese als weiche rothe Masse, die unter Abgabe von Brom und Bromwasserstoff sich stark aufbläht und immer heller wird. Es wird wiederholt mit neuen Mengen Wassers gekocht und schliesslich eine in der Kälte harte, leicht zu Pulver zerreibliche gelbe Masse erhalten, die zur Analyse über Kalk und Schwefelsäure in vacuo getrocknet wurde.

I. 0·4772 Gr. Subst. gaben 0·6700 Gr. Kohlens. u. 0·0689 Gr. Wasser
II. 0·3950 „ „ „ 0·5533 „ „ „ 0·0570 „ „
III. 0·4996 „ „ „ 0·6895 „ Bromsilber.

In 100 Theilen

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	für $C_{80}H_{36}Br_{18}O_2$
C	38·29	38·20	—	38·89
H	1·60	1·60	—	1·45
Br	—	—	57·87	58·34

In dem vorliegenden Derivate sind demnach 18 H des Idrialin durch 18 Br ersetzt. Es ist sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht selbst in der Kälte in Chloroform und Benzol.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt nur in der Wärme ein, es entweicht hiebei Brom und Bromwasserstoff, und vorübergehend zeigt sich die der Lösung von Idrialin in Schwefelsäure eigenthümliche blaue Färbung, die bei weiterem Erhitzen einer braunen Platz macht; diese rührt von Zersetzung der Substanz her, ein Theil derselben bleibt als schwarze kohlige Masse in der Säure suspendirt.

Einwirkung von Salpetersäure.

Trägt man in concentrirte siedende Salpetersäure Idrialin in kleinen Portionen ein, so löst sich dasselbe bald auf, während gleichzeitig rothe Dämpfe entweichen. Sobald Auflösung nicht mehr erfolgt, wird noch Salpetersäure zugesetzt, schliesslich die rothbraune Flüssigkeit eingeengt. Beim Erkalten scheidet sich ein rothgelbes Pulver ab, welches, auf einem Platinfilterchen gesammelt mit kalter Salpetersäure und Wasser gut gewaschen, bei 100° getrocknet wurde. Aus der Mutterlauge kann durch Wasser die noch in Lösung befindliche Nitroverbindung in Gestalt hellgelber Flocken gefällt werden.

I. 0·2808 Gr. Subst. gaben 0·6397 Gr. Kohlens. u. 0·0705 Gr. Wasser.
II. 0·4618 „ „ „ bei 740·8 Mm. u. 22° 41·5 C. C. Stickstoff.
III. 0·6563 „ „ „ „ 748·6 „ „ 21° 60·0 „ „ „

In 100 Theilen

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	für $C_{80}H_{43}(NO_2)_{11}O_2$
C ...	62·03	—	—	62·29
H ...	2·78	—	—	2·76
N ...	—	9·92	10·50	9·99

Es ist dies die Verbindung, welche es nothwendig macht für Idrialin die Formel mit 80 Kohlenstoffatomen statt jener mit 40 anzunehmen, nachdem sich für letztere der Eintritt von $5^1/_2$ (NO_2) berechnen würde.

Schon Laurent[1] hat diese Verbindung, wenn auch nicht ganz rein, in Händen gehabt. Er beschreibt nämlich ein durch

[1] Annales de Chimie et de Physique LXVI (1837, p. 144.

Einwirkung von siedender concentrirter Salpetersäure erhaltenes Product unter dem Namen „nitrite d'idrialase“, für welches sich, wenn man seine Analysen nach dem Atomgewicht C = 12 berechnet, annäherud dieselbe procentische Zusammensetzung ergiebt. Laurent fand nämlich:

	I	II	III	Berechnet für $C_{80}H_{43}(NO_2)_{11}O_2$
C....	62·7	63·3	—	62·29
H ...	3·2	3·0	—	2·76
N ...	—	—	10·5	9·99

Da Laurent bei der Darstellung dieser Verbindung das Idrialin nicht in Lösung gebracht zu haben scheint, so dürften die etwas zu hohen Kohlenstoffzahlen dem Umstande zuzuschreiben sein, dass ein kleiner Theil der angewandten Substanz der Nitrirung entgangen ist. Seine Beobachtungen stimmen mit den meinen bis auf einen Punkt überein. Er beschreibt das nitrite d'idrialase als rothes Pulver, während ich ein gelbes erhielt, welches allerdings einen Stich ins Röthliche besitzt. Ich habe mich überzeugt, dass die Farbe verschieden ist, je nachdem die Substanz sich freiwillig aus gesättigten heissen Lösungen abscheidet oder durch Wasser ausgefällt wird. Kocht man Idrialin mit zur Lösung ungenügenden Quantitäten Salpetersäure, so ist das ungelöste Reactionsproduct dunkler und röther.

Beim Erhitzen auf dem Platinbleche schmilzt das Nitroidrialin und verpufft unter Hinterlassung voluminöser Kohle. Concentrirte Schwefelsäure wird in der Kälte davon goldgelb in der Wärme braun gefärbt. Es ist unlöslich in Wasser. Spuren werden von Alkohol, etwas mehr von Eisessig aufgenommen, während Benzol und Chloroform gute Lösungsmittel sind. Auch heisse concentrirte Salpetersäure löst viel davon auf.

Verfährt man ganz so wie oben beschrieben wurde, nimmt aber statt der concentrirten Salpetersäure, rauchende, so ist die Einwirkung heftiger; das wie früher abgeschiedene und gereinigte Product hat auch eine andere Zusammensetzung.

I. 0·4083 Gr. Subst. gaben 0·8030 Gr. Kohlens. u. 0·0782 Gr. Wasser
II. 0·3022 „ „ „ 0·5950 „ „ „ 0·0595 „ „
III. 0·4141 „ „ „ bei 747·3 Mm. und 23° 46·0 C. C. Stickst.
IV. 0·4210 „ „ „ „ 743·2 „ „ 18° 44·0 „ „ „

In 100 Theilen

	Gefunden			
	I	II	III	IV
C....	53·63	53·63	—	—
H ...	2·13	2·19	—	—
N ...	—	—	12·30	12·73

Daraus berechnet sich die Formel $C_{80}H_{34}(NO_2)_{16}O_4$, welche verlangt:

	$C_{80}H_{34}(NO_2)_{16}O_4$	Gefunden im Mittel
C	53·51	53·63
H	1·89	2·16
N	12·48	12·52

Die rauchende Salpetersäure wirkt, wie hieraus hervorgeht, nicht nur substituirend auf Idrialin ein, sondern auch oxydirend. Es treten 16 (NO_2) an die Stelle von ebensoviel H und überdies werden noch 4 H durch 2 O ersetzt.

Das Nitrooxyidralin löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe auf, beim Erhitzen wird die Lösung braun. Es ist unlöslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, reichlich in heisser concentrirter Schwefelsäure, daraus durch Wasser in hellgelben Flocken fällbar. Kalilauge färbt es braun und nimmt etwas davon auf. Auf dem Platinbleche verhält es sich wie das oben beschriebene Nitroderivat.

Einwirkung von Schwefelsäure.

Die Eigenschaft des Idrialin, sich in warmer concentrirter Schwefelsäure mit tief indig-blauer Farbe aufzulösen, ist ebenso lange bekannt als dieses selbst. Schrötter[1] theilt mit, er hätte die bei dieser Reaction entstehende Idralinschwefelsäure mit Basen gesättigt und hierdurch eine Reihe von Salzen dargestellt, unter welchen sich das Kaliumsalz durch seine äusserst schönen hemiprismatischen Krystalle auszeichnete. Da über die Zusammensetzung dieser Salze nichts festgestellt wurde, wollte ich mich mit dem Studium derselben befassen.

[1] Zeitschrift für Physik und verwandte Wissensch. III (1835) p. 248.

Idrialin wurde mit rauchender Schwefelsäure in einem Kölbchen zusammengebracht, es löst sich darin unter Erwärmung zu einer dunkel indigo-blauen, dickflüssigen, selbst in dünnen Schichten undurchsichtigen Flüssigkeit, welche die Wände des Glaskölbchens nicht benetzt. Es wurde erhitzt bis schwefelige Säure zu entweichen anfing, hierauf in Wasser gegossen, worin die Masse mit rothbrauner Farbe löslich ist. Nach dem Absättigen mit Bleicarbonat wurde aufgekocht und filtrirt und das idrialinsulfosaure Blei durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei befreite stark saure braune Flüssigkeit eingedampft und über Schwefelsäure zur Trockene gebracht.

Die so gewonnene Sulfosäure stellt eine schwarze, amorfe, brüchige Masse dar, die sehr leicht in Wasser löslich ist und sehr stark sauer reagirt. Es wurden daraus Salze mit Blei, Barium, Calcium, Natrium und Kalium dargestellt, die ebenfalls leicht löslich sind, aber nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Diese Erfahrung steht im Widerspruche mit Schrötter's Angabe, der das Kaliumsalz seiner schönen Krystalle halber ausdrücklich namhaft macht. Ich möchte darauf aufmerksam machen, dass hier möglicherweise ein Irrthum vorliegen könnte, nachdem ich mich überzeugt habe, dass ein in meinen Besitz übergegangenes schön krystallisirtes Schrötter'sches Präparat, welches die Signatur „idrialinschwefelsaures Kali" führte, gar keine organische Substanz enthielt, sondern lediglich aus schwefelsaurem Kalium bestand.

Den Rest an freier Sulfosäure habe ich mit der sechsfachen Menge Kalihydrat bis zur heftigen Wasserstoffentwicklung geschmolzen. Beim Ansäuern kam ein schwarzer in Alkohol löslicher Schaum zur Ausscheidung. Gleichzeitig entwickelte sich viel schwefelige Säure und selbst etwas Schwefelwasserstoff. Nach der Extraction der Lösung mit Aether und Verdampfen des letzteren hinterblieb eine schwarze, pechartige, bald erhärtende, phenolartig riechende Masse zurück, die ebenfalls nicht zu weiterem Studium einladend war.

Um möglicherweise einen Anhaltspunkt darüber zu gewinnen, ob die beiden Sauerstoffatome des Idrialin Hydrooxylgruppen angehören, wurde die Darstellung eines Acetylproductes ver-

sucht. Zwei Gramm Idrialin wurden mit Essigsäureanhydrit im geschlossenen Rohre durch 5—6 Stunden auf 170—180° erhitzt; es erfolgte keine Einwirkung. Als inzwischen Liebermann's[1] Methode der Acetylirung bekannt wurde, wurde der Versuch unter Zusatz von essigsaurem Natrium wiederholt und auf 190° erhitzt. Die Flüssigkeit war braun gefärbt und von ebenfalls missfärbigen Krystallen durchsetzt. Diese wurden nach dem Erwärmen mit Wasser abfiltrirt, gewaschen und unter Anwendung von Thierkohle aus Xylol umkrystallisirt. Es schieden sich weisse Blätter aus, die viel grösser waren als ich sie vom Idrialin aus diesem Lösungsmittel zu erhalten pflegte. Der Umstand, dass sie die blaue Färbung beim Erwärmen mit Schwefelsäure lieferten, war nicht beweisend dafür, dass sie nur aus Idrialin bestanden; der Beweis hiefür wurde durch die Analyse erbracht.

0·2478 Gr. Substanz gaben 0·8386 Gr. Kohlensäure und 0·1183 Gr. Wasser.

In 100 Theilen.

		Berechnet	
	Gefunden	für $C_{80}H_{52}O_2(C_2H_3O)_2$	für $C_{80}H_{54}O_2$
C...	92·36	89·20	91·77
H ..	5·31	5·13	5·16

Oxydation des Idrialin.

Bereits im Vorhergehenden wurde erwähnt, dass Liebermann Idrialin, welches er für einen Kohlenwasserstoff hielt, mit Chromsäure oxydirt habe, ausschliesslich zu dem Zwecke, um zu prüfen, ob das Reactionsproduct, oder wie er sich ausdrückt „das rothe Chinon“ dieselbe Schwefelsäurereaction zeige, wie das Chrysochinon. Dies ist die einzige über diesen Gegenstand vorliegende Angabe. Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass alle wässrigen Oxydationsmittel ungemein schwer auf das in Wasser unlösliche Idrialin einwirken, wurde ausschliesslich Chromsäure und Eisessig angewandt.

Ein Theil Idrialin wurde in 8—10 Theilen Eisessig aufgeschlemmt, und in kleinen Partien eine warme Lösung von 1·2 Theilen Chromsäure in 8—10 Theilen Eisessig zugegossen.

[1] Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. XI, p. 1618.

Es wurde ohne weiteres Erwärmen über Nacht stehen gelassen. Durch Barytwasser wurde Kohlensäureentwicklung nachgewiesen. Tags darauf wurde durch ein paar Stunden am aufsteigenden Kühler erhitzt und die heisse Lösung, die, obwohl alle Chromsäure reducirt war, nicht grün, sondern durch das gelöste rothe Oxydationsproduct braun gefärbt war, durch ein Filter abgegossen. Der noch vorhandene unoxydirte Rückstand wurde neuerdings wie oben mit Chromsäure oxydirt und wieder so behandelt, und auf diese Weise fortgefahren, bis alles Idrialin oxydirt war; in die vereinigten essigsauren Lösungen wurde noch etwas Chromsäure gebracht, um etwa aufgelöstes Idrialin ebenfalls zu oxydiren, schliesslich der grösste Theil des Eisessigs abdestillirt und der Rückstand in Wasser gegossen. Es scheidet sich ein mehr oder weniger dunkelroth gefärbtes, in der grünen Chromoxydlösung aber gelb erscheinendes Pulver ab, das abfiltrirt und mit heissem Wasser anhaltend gewaschen wurde. Dieses Rohproduct betrug bei den verschiedenen Darstellungen, die bezüglich der Concentration und Temperatur beim Einleiten der Reaction mehrfach variirt wurden, 50—65% des angewandten Idrialins. Zur Reinigung dieses noch ziemlich chromhältigen Productes, habe ich die verschiedensten Lösungsmittel versucht; am besten gelingt diese mit etwas salzsäurehältigem Alkohol, aus welchem ich das Product wiederholt umkrystallisirte. Leider ist es mir nicht geglückt die Substanz vollkommen aschenfrei herzustellen, so dass ich gezwungen war, die bei der Verbrennung im Schiffchen zurückbleibende, nicht mehr als 0·5% betragende Asche zur Berechnung der Analysen von der angewandten Substanz in Abzug zu bringen.

I. 0·1992 Gr. Subst. gaben 0·6055 Gr. Kohlens. u. 0·0707 Gr. Wasser.
II. 0·1916 „ „ „ 0·5798 „ „ „ 0·0698 „ „
III. 0·2135 „ „ „ 0·6225 „ „ „ 0·0830 „ „

In 100 Theilen

	Gefunden		
	I	II	III
C....	82·89	82·53	82·07
H ...	3·94	4·05	4·31

Daraus leitet sich die Formel $C_{80}H_{46}O_{10}$ ab, welche verlangt

	$C_{80}H_{46}O_{10}$	Gefunden im Mittel
C....	82·33	82·53
H ...	3·94	4·10

In der bereits oben citirten vorläufigen Mittheilung habe ich für dieses Product auf Grund von damals ausgeführten Analysen eines weniger reinen Productes die Formel $C_{40}H_{20}O_5$ angenommen, wie ich mich aber seither überzeugt habe, entspricht die jetzt vorgeschlagene besser der procentischen Zusammensetzung. Dass auch hier 80 C anzunehmen sind, sobald man dies für das Idrialin thut, folgt aus der Thatsache, dass man bei Destillation des Oxydationsproductes über glühenden Zinkstaub, Idrialin wiedergewinnt.

Dieses Oxydationsproduct besitzt eine dunkelrothe Farbe und löst sich in concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte mit prachtvoll intensiv violetter Farbe auf, durch Wasser werden gelbe Flocken aus dieser Lösung gefällt. Der Versuch, auf diese Weise das Rohproduct zu reinigen, erwies sich als unzweckmässig. Die neue Verbindung ist in Wasser spurenweise löslich, leicht in heissem Eisessig und Chloroform, weniger gut in Alkohol und Benzol; beim Kochen mit Kalilauge wird sie dunkelbraun. Erhitzt man sie im Haarröhrchen, so ist sie bei 190° ganz verflüssigt; es kann dies aber nicht als ihr Schmelzpunkt gelten, da schon viel früher Erweichen eintritt.

Bei dem Versuche die Substanz durch Sublimation im Wasserstoffstrome zu reinigen, machte ich die Beobachtung, dass bei circa 180° ein im Retortenhalse krystallinisch erstarrendes beinahe farbloses Öl überging. Die Menge der so entstehenden Substanz ist zwar relativ sehr klein, aber durch häufige Wiederholung der Operation mit kleinen Mengen des Oxydationsproductes wurde doch so viel davon erhalten, dass, nach entsprechender Reinigung der Substanz, eine Analyse ausgeführt werden konnte. Dieselbe führte nahe zu den die procentische Zusammensetzung der Stearinsäure ausdrückenden Zahlen, und auch die Eigenschaften der Substanz rechtfertigten die Annahme, dass eine fette Säure vorläge. Ich liess mich zu der irrthümlichen Annahme verleiten, diese sei aus dem Oxydations-

product durch die Einwirkung der Hitze entstanden, was keineswegs der Fall ist, wie aus Folgendem hervorgeht: Die Destillation der fetten Säure, welche im Kohlensäurestrome gerade so gut gelingt wie im Wasserstoffstrome, hinterlässt im Retörtchen eine glänzende, schwarze, spröde Masse, welche sich in Schwefelsäure mit derselben violetten Farbe auflöst wie das Oxydationsproduct des Idrialin. Sie ist in allen Lösungsmitteln viel schwerer löslich und lieferte die nachstehenden analytischen Resultate, welche bei Rückständen von verschiedenen Destillationen erhalten worden sind; auch hier musste die geringe Menge im Schiffchen zurückbleibenden Chromoxyds von der zur Verbrennung verwendeten Substanz bei Berechnung der Analyse abgezogen werden.

I. 0·2519 Gr. Subst. gaben 0·7683 Gr. Kohlens. u. 0·0857 Gr. Wasser.
II. 0·2910 „ „ „ 0·8909 „ „ „ 0·1020 „ „

In 100 Theilen

	Gefunden	
	I	II
C....	83·18	83·49
H ...	3·78	3·89

Dies führt zur Formel $C_{80}H_{44}O_9$ mit folgenden Procentzahlen:

	$C_{80}H_{44}O_9$	Gefunden im Mittel
C....	83·62	83·34
H ...	3·81	3·84

Der Rückstand unterscheidet sich also in seiner Zusammensetzung nur durch die Elemente eines Moleküls Wasser, welche es weniger enthält, von dem durch Chromsäure erhaltenen Oxydationsprodukte.

Dass auch diesem Rückstande noch eine Formel mit C_{80} zukomme, beweist, dass er, über glühenden Zinkstaub destillirt, ebenfalls, mit nur geringen Quantitäten eines gelben schmierigen Productes verunreinigtes Idrialin lieferte, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol bei der Verbrennung folgende Zahlen ergab.

0·1804 Gr. Subst. gaben 0·6075 Gr. Kohlens. u. 0·0856 Gr. Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{80}H_{54}O_2$
C....	91·58	91·77
H ...	5·27	5·16

Die fette Säure konnte also nicht erst aus dem Oxydationsproducte entstanden sein, und da ich zur Destillation das Rohproduct der Oxydation direct benutzt hatte, so lag es nahe, sie als bereits in diesem vorhanden zu vermuthen. In der That konnte auch durch Alkohol eine Trennung der fetten Säure von dem Oxydationsproduct, wenn auch schwierig, durchgeführt werden, da sie immer noch etwas davon zurückhält. Es wurde ferner constatirt, dass sich abermals kleine Mengen der Säure bilden, wenn man davon befreites Oxydationsproduct mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure oxydirt; nie aber konnte irgend etwas anderes in der Reactionsmasse nachgewiesen werden, so dass die Annahme wohl gerechtfertigt ist, das Oxydationsproduct zerfalle bei weiterem Einflusse oxydirender Reagentien in fette Säure, Kohlensäure und Wasser. Es wurde bereits betont, dass sich reichliche Kohlensäureentwicklung beobachten liess.

Die bei den verschiedenen Operationen gewonnene fette Säure wurde zwischen Papier gepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Sie wurde daraus in Gestalt weisser Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 62° lag.

Die Verbrennung der getrockneten Substanz führte zu nachstehenden Werthen:

0·1907 Gr. Subst. gaben 0·5247 Gr. Kohlens. u. 0·2121 Gr. Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden
C.....	75·47
H	12·35

Mit Natronlauge gibt diese Säure eine Seife, die durch Kochsalz ausgesalzen werden konnte.

Das Natriumsalz wurde durch Kochen der alkoholischen Lösung der Säure mit kohlensaurem Natrium, Eindampfen des Gelösten zur Trockene und umkrystallisiren aus absolutem Alkohol

dargestellt. Aus diesem wurde dann, durch Fällen der alkoholischen Lösung mit alkoholischem essigsauren Barium, das unlösliche Bariumsalz als weisses Pulver erhalten, welches, gewaschen und getrocknet, folgenden Bariumgehalt hatte.

0·2043 Gr. Substanz gaben 0·0614 Gr. kohlensaures Barium.

In 100 Theilen

	Gefunden
Ba ...	20·90

Die für die Säure gefundenen Zahlen stimmen nicht scharf auf irgend eine fette Säure, sondern sie liegen in der Mitte zwischen den Procentzahlen der Stearinsäure und Palmitinsäure, während die Bariumbestimmung auf letztere hindeutet; es muss daher unentschieden bleiben, welche der beiden Säuren oder ob ein Gemenge derselben vorliegt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$	für $C_{16}H_{32}O_2$
C....	75·47	76·06	75·00
H ...	12·35	12·67	12·50

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{35}O_2ba$	für $C_{16}H_{31}O_2ba$
Ba...	20·90	19·46	20·91

Bekannt ist übrigens schon seit Redtenbacher's[1] Untersuchungen, dass Stearinsäure bei der Oxydation mit Chromsäure theilweise in Säuren von etwas geringerem Kohlenstoffgehalt verwandelt werde, und es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass ein so entstandenes Gemisch untersucht wurde; auch der beobachtete Schmelzpunkt ist dieser Annahme günstig.

Das zweite in meiner vorläufigen Mittheilung erwähnte Oxydationsproduct, welches ich einmal von dem zuerst beschriebenen durch Alkohol trennen konnte, habe ich, obwohl die Reaction sehr häufig wiederholt wurde, nie wieder erhalten können. Es unterscheidet sich von dem ersten durch eine hellere, feurigrothe Farbe, durch geringere Löslichkeit in der bei diesem aufgeführten Lösungsmitteln und hauptsächlich dadurch, dass seine

---

[1] Annalen der Chemie und Pharmacie XXXV (1840) p. 65.

Lösung in concentrirter Schwefelsäure tief smaragdgrün war. Auch dieses konnte nicht aschenfrei erhalten werden, jedoch war die Menge des bei der Verbrennung zurückbleibenden Chromoxyds nicht grösser, als dies bei dem zuerst beschriebenen die violette Schwefelsäurelösung zeigenden Präparate der Fall gewesen ist.

I. 0·1766 Gr. Subst. gaben 0·5368 Gr. Kohlens. u. 0·0645 Gr. Wasser.
II. 0·1549 „ „ „ 0·4748 „ „ „ 0·0580 Gr. Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet	
	I	II	für $C_{80}H_{46}O_{10}$	für $C_{80}H_{44}O_9$
C...	82·89	83·59	82·53	83·62
H ..	4·06	4·16	4·10	3·81

Welche der beiden angeführten Formeln dieser Substanz zukomme, ist hieraus nicht endgiltig zu entscheiden; jedenfalls aber keine andere, als eine mit C_{80}, nachdem auch sie mit Zinkstaub reducirt wieder Idrialin liefert.

Eine Reihe von Versuchen wurde ausgeführt, um wo möglich aus dem Idrialin einen sauerstofffreien Körper zu erhalten. Man wird sich darüber nicht wundern, dass bei Destillation über Zinkstaub, selbst bei stärkster Gluth des Verbrennungsofens, im Destillate nie etwas anderes entdeckt werden konnte als Idrialin, nachdem dieser Körper ja auch bei der Reduction der Oxydationsproducte immer regenerirt wurde. Aber auch beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf über 200° und durch mehrere Stunden, fand keine Reduction statt. Selbst wenn man Idrialin mit metallischem Natrium kocht, wobei sehr viel verkohlt wird, lassen sich keine festen Zersetzungsproducte auffinden, der umkrystallirte Rückstand ist immer nur Idrialin.

Nachdem bei der Verhüttung der Quecksilbererze in Idria bekanntlich ein Kohlenwasserstoffe enthaltendes Product, der Stupp, erhalten wird, lag es nahe, die Zersetzung des Idrialins unter dem technischen Betriebe möglichst ähnlichen, wo möglich noch günstigeren Bedingungen zu versuchen. Es wurde daher

das Mineral mit Kalk, mit Natronkalk, ferner mit Kalk und Schwefel gemengt im Wasserstoffstrome, ausserdem eine Mischung von Idrialit mit Kalk im Schwefelwasserstoffstrome auf die höchsten im Verbrennungsofen erreichbaren Temperaturen gebracht, wobei immer noch eine lange Schicht Kalk, beziehungsweise Natronkalk der Mischung vorgelegt war. Das Resultat war in allen Fällen das gleiche; die vorgelegten Substanzen waren immer von Kohle schwarz gefärbt und in der Vorlage fand sich von organischen Substanzen nichts als Idrialin.

Hieraus ist wohl der Schluss zu ziehen, dass der Idrialit zu den Kohlenwasserstoffen des Stupp[1] jedenfalls nicht in directer Beziehung stehe. Diese dürften vielleicht ihren Ursprung überhaupt nicht dem Minerale verdanken, sondern anderen, in den Quecksilbererzen vorkommenden bituminösen Substanzen. Denkbar ist übrigens auch, dass sie durch Condensation der bei der hohen Temperatur der Verhüttung sich bildenden gasförmigen Zersetzungsproducte des Idrialin entstehen.

Aus den mitgetheilten Versuchsergebnissen lässt sich bezüglich der Constitution des Idrialins mit einiger Wahrscheinlichkeit nur Eines folgern, nämlich dass es keine aromatische, sondern eine sehr wasserstoffarme Verbindung der Fettreihe sei. Dafür spricht vor Allem die Entstehung einer höheren Fettsäure bei der Oxydation. Auch die festgestellte Thatsache, dass schmelzendes Kalihydrat keines jener Spaltungsproducte erzeugt, welche bei aromatischen Verbindungen bei dieser Reaction zu entstehen pflegen, ist eine Stütze für diese Ansicht.

[1] G. Goldschmiedt, Über Idryl Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. LXXVI, II. Abth. Juli-Heft 1877.

Über die Ursache der Elektricitätserregung beim Contact heterogener Metalle.

Von Dr. **Franz Exner,**
a. ö. Prof. d. Physik an der Wiener Universität.

(Ausgeführt im physikalischen Cabinete der Wiener Universität.)

So oft man auch die Thatsache, dass beim Contact heterogener Metalle Elektricität entwickelt wird experimentell zu constatiren im Stande war, so konnte man doch eine stichhältige Erklärung dieser Erscheinung bisher nicht geben; die Contacttheorie, sowie die sogenannte chemische Theorie nahmen beide diese Erscheinung für sich in Anspruch und die Anhänger beider Theorien dürften heutigen Tages an Zahl ziemlich gleich sein. Eine Untersuchung über die Natur der galvanischen Polarisation hat mich nun zu einer ganz bestimmten Ansicht über die Entstehung der sogenannten Contact-Elektricität geführt, einer Ansicht, die durch die nachfolgend mitgetheilten Beobachtungen verificirt werden soll. In der eben angeführten Untersuchung [1] habe ich den Nachweis geliefert, dass die Entstehungsursache des Polarisationsstromes nicht wie bisher ganz allgemein angenommen wurde, in dem Contacte der Elektroden mit den daran ausgeschiedenen Jonen zu suchen sei, sondern in der Wiedervereinigung der letzteren, wobei die elektromotorische Kraft des so entstehenden Stromes durch den Wärmewerth dieser Vereinigung gemessen wird, ganz so wie die elektromotorische Kraft irgend eines Hydroelementes durch den Wärmewerth der in demselben sich abspielenden chemischen Processe. Mit einer soge-

[1] „Über die Natur der galvanischen Polarisation," diese Berichte. T. LXXVIII. Juli 1878.

nannten Contactwirkung hat also die Entstehung des Polarisationsstromes, und selbstverständlich auch die jedes anderen — gar nichts zu thun.

Wenn demnach in dieser Beziehung sich die Basis der Contacttheorie als vollständig unzuverlässig ja überflüssig erwies, so lag der Gedanke nahe, auch die ersten Anfänge dieser Theorie, d. h. die Volta'schen Fundamentalversuche einer Kritik von diesem Standpunkte aus zu unterziehen, d. h. es lag der Gedanke nahe, die Ursache der Elektricitäts-Entwicklung beim Contacte zweier Metalle nicht in diesem Contacte, sondern in vorangegangenen chemischen Einwirkungen der umgebenden Medien auf die Metalle zu suchen. Desshalb habe ich am Schlusse der obenerwähnten Abhandlung über die Polarisation unter Hinweis auf die Analogie zwischen Spannungsreihe und Oxydationsreihe die Vermuthung ausgesprochen, dass die sogenannte Contact-Elektricität durch die Oxydation der sich berührenden Metalle von Seiten des Sauerstoffes der Luft hervorgebracht werde, nach denselben Gesetzen, nach welchen im Hydroelemente die Elektricität durch die Oxydation des Zinkes entwickelt wird. Wenn diese Vermuthung sich bestätigt, und sie hat sich bestätigt, so muss die elektromotorische Kraft bei Berührung zweier Metalle in Luft messbar und ausdrückbar sein durch die Verbrennungswärmen der beiden Metalle.

Der erste Versuch einer Bestätigung dieser rein chemischen Theorie bestände also in einem Vergleich zwischen den erzeugten elektromotorischen Kräften und den Verbrennungswärmen der Metalle.

Die letzteren sind schon durch ältere Versuche von Favre, Favre und Silbermann und in neuerer Zeit durch die umfassenden thermo-chemischen Untersuchungen von J. Thomsen bekannt gemacht worden; des letzteren Autors Angaben dürften wohl auf die grösste Genauigkeit und Verlässlichkeit Anspruch haben, wesshalb auch bei allen folgenden Berechnungen nur seine Zahlen zu Grunde gelegt wurden.

Bei weitem weniger gut steht es mit den Angaben der verschiedenen Autoren bezüglich der elektromotorischen Kraft beim Contact zweier Metalle; hier bedingt schon die grosse Schwierigkeit der Versuche beträchtliche Differenzen. Doch geht aus allen

bisher bekannten Beobachtungen mit Evidenz hervor, dass die Spannungsreihe identisch ist mit der Reihe der Oxydirbarkeit.

Schon die ersten Versuche von Volta[1] haben das ergeben; Volta findet die Spannungsreihe beim trockenen Contact der Metalle Zn, Pb, Sn, Fe, Cu, Ag, Au, C, also stetig verlaufend vom leichter oxydirbaren Metalle zu den unoxydirbaren.

Diese, wenngleich nur qualitativ ausgeführten Versuche mussten schon die Aufmerksamkeit auf den Vorgang der Oxydation lenken. Quantitative Angaben ohne Zurückführung auf irgend eine bekannte Einheit der elektromotorischen Kraft verdanken wir ferner Hankel[2] er findet, wenn die Spannung zwischen Zn und Cu = 100 gesetzt wird:

$$\begin{aligned} Al &= 220 \\ Zn &= 200 \\ Pb &= 156 \\ Hg &= 119 \\ Fe &= 116 \\ Cu &= 100 \\ Au &= 90 \\ Ag &= 82 \\ C &= 78 \\ Pt &= 77 \end{aligned}$$

Diese Zahlen stimmen, wenigstens mit Ausnahme des Quecksilbers, mit dem oben Gesagten überein. Ähnliche Resultate erhält auch Gerland.[3] Er findet z. B., wenn wir in üblicher Weise die Potentialdifferenz zwischen Zn und Cu mit $Zn|Cu$ bezeichnen, $Zn|Cu = 100$; $Zn|Ag = 109$, $Zn|Au = 115$.

Wenn es sich aber darum handelt, über die Ursache dieser Potentialdifferenzen eine bestimmte Ansicht auszusprechen, so ist es natürlich von höchster Wichtigkeit, nicht nur die relativen Werthe derselben, sondern auch ihre absoluten zu kennen, d. h. ihr Verhältniss zu einer bestimmten elektromotorischen Kraft, deren Wärmewerth bekannt ist, z. B. der des Daniell'schen Ele-

[1] Ann. d. Chem. et Phys. XL.
[2] Pogg. Ann. CXXV. CXXVI.
[3] Pogg. Ann. CXXXIII.

mentes. Diese wichtige Bestimmung ist, so viel mir bekannt, zuerst von R. Kohlrausch ausgeführt worden, und seither sind leider nur vereinzelte und wenig verlässliche Beobachtungen hinzugekommen.

Kohlrausch[1] hat die folgende Methode eingeschlagen: er bildet aus den zu untersuchenden Metallen einen Condensator, verbindet denselben mit den Polen eines Daniell'schen Elementes einmal in dem einen Sinn, das anderemal im entgegengesetzten und misst beide Male die erhaltenen Elektricitätsmengen am Dellman'schen Elektrometer. Ist die Potentialdifferenz der beiden Condensatorplatten z. B. gleich P, die der Pole des Elementes $= D$, so hat man die Condensatorladung das einemal proportional $P+D$, das anderemal proportional $P-D$, woraus das gesuchte Verhältniss $\frac{P}{D}$ entnommen werden kann. Eine directe Verbindung der beiden Platten durch einen Draht, liefert dann noch eine Controllbeobachtung.

Auf diese Weise findet Kohlrausch die Differenz $Zn|Pt =$ 0·6 Daniell, und das Verhältniss $\frac{Zn|Pt}{Zn|Cu}$ variirend von $\frac{106}{100}$ — $\frac{111 \cdot 2}{100}$. Auf die wahrscheinliche Ursache dieser Inconstanz wird im Folgenden noch Gelegenheit sein, zurückzukommen.

In jüngster Zeit sind noch einige Messungen, diesen Gegenstand betreffend, ausgeführt worden, so z. B. von Clifton[2] eben falls nach der Methode des Condensators; es findet

$$Zn|Fe = 0 \cdot 694 \text{ Daniell}$$
$$Fe|Cu = 0 \cdot 095 \quad "$$

und daraus $Zn|Cu = 0 \cdot 789$ "

unter Anwendung des Volta'schen Spannungsgesetzes, dessen Richtigkeit wohl nicht bezweifelt werden wird. Die Resultate von Kohlrausch scheinen mir aber grössere Genauigkeit zu besitzen. (K. findet nach den obigen Zahlen Zn|Cu ungefähr gleich 0·5 Daniell.) Im Grossen und Ganzen analoge Resultate wie Clifton erhielten auch Ayrton und Perry.[3]

---

[1] Pogg. Ann. LXXXII.
[2] Proc. Roy. Soc. XXVI.
[3] Proc. Roy. Soc. XXVII.

Zu erwähnen wäre ferner noch ein älterer Versuch von W. Thomson,[1] der über die absolute Grösse von Zn|Cu Aufschluss gibt. In seinem bekannten Ringelektrometer wurden die beiden Halbringe aus Zn und Cu gemacht, über dem Schlitze schwebte eine beliebig elektrisirte Nadel. Werden die beiden Halbringe metallisch verbunden, so weicht die Nadel in dem einen oder anderen Sinne aus; verbindet man aber dieselben mit je einem Pole eines Daniell'schen Elementes in passendem Sinne, so überwiegt die Kraft des letzteren über die Contactkraft der beiden Metalle und man kann es durch geeignete Theilung der elektromotorischen Kraft des Daniell dahin bringen, dass die Nadel in Ruhe bleibt. Es wäre somit Zn|Cu kleiner als 1 Daniell, was auch mit allen übrigen Beobachtungen übereinstimmt.

Thomson hat ferner beobachtet, dass, wenn man den Kupferhalbring in der Flamme oxydirt, dann die elektromotorische Kraft desselben mit Zn bedeutend steigt, ja sogar etwas grösser werden soll als 1 Daniell.

Die vorstehend mitgetheilten Daten bilden sozusagen die Basis der beiden jetzt herrschenden Theorien des Volta'schen Versuches; sie geben aber auch schon einen halbwegs brauchbaren Prüfstein desselben ab. Es ist bekannt, dass schon Volta selbst eine verschiedene Einwirkung der sich berührenden Metalle auf die in ihnen enthaltenen Elektricitäten annahm, in Folge deren eine Neuvertheilung derselben erfolgt. Diese Ansicht ist, soviel mir bekannt, erst von Helmholtz in eine ganz bestimmte Form gebracht worden, in der sie heutigen Tages ganz allgemein acceptirt wird.

Helmholtz[2] sagt: „Es lassen sich nämlich offenbar alle Erscheinungen in Leitern erster Classe herleiten aus der Annahme, dass die verschiedenen chemischen Stoffe verschiedene Anziehungskräfte haben gegen die beiden Elektricitäten. . . . . . . — Die Contactkraft würde demnach in der Differenz der Anziehungskräfte bestehen, welche die der Berührungsstelle zunächst liegenden Metalltheilchen auf die Elektricitäten dieser Stelle ausüben."

[1] Proc. of Manch. Soc. II.

[2] In seiner Schrift: „Über die Erhaltung der Kraft".

Gegen diese Stelle ist bekanntlich von Clausius[1] Einspruch erhoben worden, wenigstens insoferne sich aus dieser Contactkraft „alle Erscheinungen in Leitern erster Classe herleiten“ lassen sollen, und zwar zunächst mit Rücksicht auf die Erscheinungen der Thermoelektricität.

Im Übrigen aber ist diese Hypothese heutigen Tages gang und gäbe, und es lässt sich nicht leugnen, dass durch diese ganz bestimmte Vorstellung einer jeden Untersuchung auf diesem Gebiete ein ganz wesentlicher Dienst geleistet wurde. Etwas anderes ist die Frage, ob wir auch nach dem heutigen Stande der Dinge noch bemüssigt sind, an derselben fest zu halten oder ob sich nicht eine ungezwungenere Erklärung des Volta'schen Phänomens finden lässt, eine Erklärung, die sich auch mit einer Reihe anderer wohluntersuchter Phänomene in Einklang bringen lässt.

Eine solche ist, wie mir scheint, die von den Gegnern der Contacttheorie, den Begründern der chemischen Theorie aufgestellte Ansicht, dass zwei Metalle bei ihrem Contact nur dann Elektricität zu entwickeln im Stande sind, wenn dieselben gleichzeitig einer chemischen Veränderung unterliegen; diese Ansicht strebt darnach, die Elektricitätsentwicklung beim Volta'schen Versuch auf dieselben Ursachen zurückzuführen, die im Hydroelemente wirken.

Es ist in der That die Übereinstimmung zwischen der Volta'schen Spannungsreihe und der Oxydationsreihe der Metalle so auffallend, dass man sofort auf die Vermuthung kommen muss, es habe die erzeugte Spannung ihren Grund in der Oxydation der Metalle. Es hat diese Ansicht zuerst de la Rive vollständig entwickelt und durch zahlreiche Versuche gestützt; wie zahlreichen Angriffen sie dessen ungeachtet ausgesetzt war und wie sie allmälig in Vergessenheit gerieth, ist bekannt.

De la Rive[2] macht die Annahme, dass ein Metall in Luft, nicht von Seiten des condensirten Wasserdampfes, wie man ihm jetzt allgemein zuschreibt, sondern auch in trockener Luft von Seiten des Sauerstoffes direct einen chemischen Angriff erleidet;

---

[1] Abhandlung XII und Pogg. Ann. XC.

[2] Traité de l'électricité, II u. Pogg. Ann. XV, XXXVIII, XL.

dass ferner bei einer jeden chemischen Action Elektricität entwickelt werde, entsprechend der Intensität des chemischen Angriffes. Als bekannt darf ich wohl voraussetzen, die Art und Weise seiner Ableitung des Volta'schen Phänomens aus dieser Hypothese.

Hätte man damals schon genaue quantitative Messungen über die elektromotorischen Kräfte beim Contacte gehabt und ebenso ein Mass für die Intensität des chemischen Angriffes, wie wir es heutigen Tages in den Verbindungswärmen haben, so hätte sich die Richtigkeit dieser auch von anderen[1] vertretenen Ansicht ohne weiters ergeben.

Da nun ein solcher directer Beweis nicht anzutreten war, so hielten die Gegner mit einer gewissen Erbitterung an der älteren Volta'schen Hypothese fest; namentlich war es Pfaff, der die chemische Theorie durch Experimente ad absurdum zu führen suchte. Er stellte[2] unter andern den Fundamentalversuch, statt in Luft auch im Vacuo und in indifferenten Gasen an, z. B. in Wasserstoff, fand aber auch da jedesmal dieselbe Elektricitätsentwicklung, wo man gar keine hätte erwarten sollen. Doch hat de la Rive die Ursache hievon in der Schwierigkeit nachgewiesen, eine Gasschichte von der Oberfläche eines Metalls selbst im Vacuo zu entfernen und zugleich gezeigt,[3] dass die Versuche vollkommen rein ausgeführt in der That zu Gunsten der chemischen Theorie sprechen.

Nichts destoweniger ist die chemische Theorie im Laufe der Zeit mehr und mehr von der Contacttheorie verdrängt worden, da sich ein exacter Nachweis weder für die eine noch für die andere führen liess, und der oben citirte Satz Helmholtz' ursprünglich als eine wohlberechtigte Hypothese ausgesprochen und als solche nicht zu unterschätzen, wurde allmälig als der Ausdruck einer Thatsache betrachtet.

So standen die Dinge, als ich durch meine Versuche über die galvanische Polarisation mit aller Bestimmtheit zu der Ansicht gedrängt wurde, dass auch die sogenannte Contactelektricität chemischen Ursprunges sei. Man kann den Beweis für diese

[1] Vergl. z. B. E. Becquerel in C. R. XXII.

[2] Ann. d. chim. et phys. XVI.

[3] Ann. d. chim. et. phys. XXXIX.

Ansicht auf verschiedenen Wegen antreten. Erstens dadurch, dass man zeigt, dass zwei heterogene Metalle keine Elektricitätsentwicklung geben, sobald sie sich in einem chemisch indifferenten Raume befinden. Dieser Nachweis ist schon von de la Rive durch sehr sorgfältige Beobachtungen geliefert worden und ich halte es für überflüssig, einen Versuch, für den de la Rive einsteht, zu wiederholen. Zweitens kann man zeigen, dass die Potentialdifferenzen die zwei beliebige Metalle in Luft anzeigen, in directem Zusammenhange stehen mit den Verbrennungswärmen der Metalle; und drittens lässt sich zeigen, dass zwei Stücke ein und desselben Metalles durch Contact Elektricität liefern, sobald die beiden Stücke sich in chemisch verschieden einwirkenden Atmosphären befinden.

Die unter 2 und 3 angeführten Beweismethoden sind im Nachfolgenden durchgeführt und ich will zunächst die Beobachtungen mittheiten, die darthun, dass die Spannung zwischen zwei Metallen in Luft in der That durch ihre Verbrennungswärmen gemessen wird.

Zunächst handelt es sich darum, in Bezug auf die Art der Abhängigkeit der Spannung von der Verbrennungswärme eine bestimmte Vorstellung zu gewinnen. Wenn auch der ganze Process der Elektricitätserzeugung nach dem heutigen Stande der Dinge noch keineswegs durchsichtig ist, so dürfte doch die folgende Darstellung im Wesentlichen der Wirklichkeit entsprechen.

Man weiss, dass im Hydroelemente ein jeder chemische Vorgang eine Potentialdifferenz erzeugt, die seinem Wärmewerthe proportional ist; dies auf den Fall der Oxydation eines Metalles in Luft übertragen, wird man sagen müssen, dass die Potentialdifferenz zwischen dem Metalle und dem erzeugten Oxyde der Verbrennungswärme des ersteren proportional sei. Es müsste also ein jedes Metall, das sich in isolirtem Zustande an der Luft oxydirt, eine gewisse Menge positiver und negativer Elektricität geschieden enthalten; dass dieselben nach aussen unwirksam sein müssen, ergibt sich von selbst. Auch können die so getrennten Elektricitäten eine gewisse Spannungsdifferenz nicht überschreiten, denn die beobachtete Spannung ist immer eine constante, gleichviel, ob die Oxydation noch weiter fortschreitet oder nicht, es scheint demnach, dass die durch die fortfahrende

Oxydation weiter entwickelten Elektricitäten sich unter Freiwerden der entsprechenden Wärmemenge wieder neutralisiren.

Hat nun z. B. ein Stück Zink durch Oxydation an der Luft das Potential $+E$, die Oxydschichte oder vielleicht die anliegende Luftschichte aber das Potential $-E$ erhalten, so dass die Potentialdifferenz gleich $2E$ ist, so ist diese Grösse $2E$ gemessen durch die Verbrennungswärme des Zinkes. Verbinden wir nun das Zink mit irgend einem in Luft indifferenten Metalle, z. B. Platin, so wird ein Theil der Elektricität des Zinkes jetzt auf das Platin überströmen, bis beide Metalle ein gemeinsames Potential, z. B. $+P$ angenommen haben. Die freie Spannung am Zinke wird jetzt $= -E+P$, die an Platin $= +P$, somit die Potentialdifferenz zwischen Zink und Platin $= -E$, also gemessen durch die halbe Verbrennungswärme des Zinkes. Wäre demnach der Wärmewerth eines Daniell $= A$,[1] die Verbrennungswärme des Zinkes $= B$, so müsste die Potentialdifferenz zwischen Zink und Platin in Luft gleich sein $\frac{B}{2A}$. Wird das mit dem Zinke verbundene Metall auch in Luft oxydirt, so bleibt die ganze Betrachtungsweise selbstverständlich dieselbe; immer ist die Potentialdifferenz zweier Metalle gemessen durch die halbe Differenz ihrer Verbrennungswärmen.

Um also die Richtigkeit der chemischen Theorie zu erweisen, hätte man nichts zu thun als die beobachteten Potentialdifferenzen mit den von J. Thomsen sehr genau bestimmten Verbrennungswärmen zu vergleichen.

Ein solcher Vergleich zeigt zunächst, dass zwischen Beobachtung und Rechnung im Grossen und Ganzen Übereinstimmung herrscht, auch was den absoluten Werth der Potentialdifferenzen anlangt. Allein die Zahlen, die von den verschiedenen Autoren über die Spannungsdifferenzen angegeben werden, stimmen aus Gründen, die zu erörtern gleich Gelegenheit sein wird, unter einander nur mässig überein. Ich habe daher versucht, wenigstens für einige Metalle die Potentialdifferenzen mit möglichster Genauigkeit zu ermitteln. Hiezu bediente ich mich ausschliesslich

---

[1] Die Wärmewerthe müssen selbstverständlich alle auf chemisch-äquivalente Mengen der Substanz bezogen werden.

der Methode von R. Kohlrausch. Die Thomson'sche Methode mit dem Ring-Elektrometer — dem Principe nach wohl die einfachste — konnte desshalb nicht verwendet werden, weil es sich bei den späteren Versuchen darum handelte, die beiden Metalle in verschiedenen Gasen zu haben.

Es wurde demnach aus dem zu untersuchenden Metalle und einer massiven Platinplatte ein Condensator gebildet, letztere von einer metallischen Unterlage durch Paraffinstücke isolirt. Die untersuchten Metalle waren Zn, Fe, Cu, Ag sämmtlich gut geschliffene Platten von 55 Mm. Durchmesser wie die Platinplatte. Die isolirende Schichte des Condensators war Paraffin; durch dasselbe Material waren die metallenen Handbaben an den Platten befestigt. Es wurden nun die beiden Pole eines isolirten Normal-Daniell's abwechselnd in dem einen und dem andern Sinne mit den Platten des Condensators verbunden. Die dadurch erzeugten Elektricitätsmengen sind proportional der Summe, respective der Differenz der elektromotorischen Kräfte der Platten und des Daniell, letzteres Verhältniss kann somit aus diesen zwei Beobachtungen ermittelt werden. Zur Controle wurde noch der Condensator direct geschlossen und die entwickelte Elektricitätsmenge bestimmt. Die Messung dieser Mengen geschah an einem Quadrant-Elektrometer nach Branly, dessen Quadranten durch eine Zambonische Säule geladen waren. Die Ausschläge desselben waren nach vorbergegangener Graduirung innerhalb der eingehaltenen Grenzen den Ladungen proportional.

Die ersten Versuche erstreckten sich auf die Spannung zwischen reinem Zink und Platin. Ich muss bemerken, dass es zur Erzielung constanter Resultate absolut nothwendig ist, die Platten vor jedem Versuch gut zu reinigen und zu trocknen, wie auch bei erhöhter Zimmertemperatur zu arbeiten. Dessgleichen muss die Paraffinschichte des Condensators vor jedem Versuche sorgfältig geprüft, und im Falle sie elektrisch wäre, durch Umschmelzen erneuert werden. Ein solcher Process kann aber natürlich nicht zwischen zwei zusammengehörigen Beobachtungen gemacht werden, da für solche die Verstärkungszahl des Condensators constant bleiben muss.

Im Folgenden bezeichne N den Nullpunkt der jedesmaligen Fernrohreinstellung, a den beobachteten Ausschlag, positiv gezählt,

wenn nach absteigenden Zahlen, negativ wenn im entgegengesetzten Sinne gerichtet. Die erste Verticalcolumne enthält die Nummern der Versuche. Eine jede Horizontalreihe bildet einen vollständigen Versuch. *A* gibt die Ablesung, bei Gegeneinanderschaltung von Condensator und Daniell, *B* bei Gleichschaltung derselben, *C* die daraus berechneten Werthe von x und *D*, wo x die Spannung der untersuchten Metalle und *D* die elektromotorische Kraft eines Daniell bedeutet, beide ausgedrückt in Skalentheilen. *D* gibt die Ablesungen der Controllbeobachtung, *E* den daraus gefundenen Werth für x, *F* gibt das Mittel der Werthe von x aus *C* und *E*, und endlich *G* den Werth von x bezogen auf 1 Daniel als Einheit.

I. Versuche mit Zink und Platin.

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*
1.	$N = 749$ $a = 757$	$N = 749$ $a = 605$	$x = 68$ $D = 76$	$N = 749$ $a = 681$	$x = 68$	$x = 68$	$x = 0·90$
2.	$N = 852$ $a = 858·5$	$N = 850$ $a — 754$	$x = 44·7$ $D = 51·3$	$N = 850$ $a = 806·5$	$x = 43·5$	$x = 44·1$	$x = 0·88$
3.	$N = 804$ $a — 811$	$N = 806$ $a = 696$	$x = 51·5$ $D = 58·5$	$N = 808$ $a = 756$	$x = 52$	$x = 51·7$	$x = 0·88$
4.	$N = 857$ $a = 864$	$N = 857$ $a = 766$	$x = 42$ $D — 49$	$N = 857$ $a = 814$	$x = 43$	$x = 42·5$	$x = 0·86$
5.	$N = 668$ $a = 675$	$N = 668$ $a = 556$	$x = 52·5$ $D = 59·5$	$N = 668$ $a = 615$	$x = 53$	$x = 52·7$	$x = 0·88$
6.	$N = 674$ $a = 680$	$N = 674$ $a = 552$	$x = 58$ $D = 64$	$N = 676$ $n = 618$	$x = 58$	$x = 58$	$x = 0·91$
7.	$N = 714·5$ $a = 724·5$	$N = 715$ $a = 655$	$x = 75$ $D = 85$	$N = 714$ $a = 639·5$	$x = 74·5$	$x = 74·7$	$x = 0·88$
8.	$N = 858$ $a = 865$	$N — 858$ $a = 762$	$x = 44·5$ $D = 51·5$	$N = 855$ $a = 810$	$x = 45$	$x = 44·7$	$x = 0·87$
9.	$N = 848$ $a = 855$	$N = 848$ $a = 747$	$x = 47$ $D = 54$	$N = 847·5$ $a = 801$	$x = 46·5$	$x = 46·7$	$x = 0·86$
10.	$N = 720$ $a = 730$	$N = 720$ $a — 560$	$x = 75$ $D = 85$	$N = 718$ $a = 644$	$x = 74$	$x = 74·5$	$x = 0·88$
11.	—	$N = 808$ $a = 694$	— $D = 60$	$N = 806$ $a = 752$	$x = 54$	—	$x — 0·90$
12.	—	$N = 808$ $a = 695$	— $D = 60$	$N = 808$ $a = 755$	$x = 53$	—	$x = 0·88$
13.	$N = 855$ $a = 871·5$	$N = 855$ $a = 757$	$x = 45·7$ $D = 52·3$	$N = 853·5$ $a = 808$	$x = 45·5$	$x = 45·6$	$x = 0·87$
						Mittel..	$x = 0·881$

Bei den Versuchen 11 und 12 wurde je eine Controlbeobachtung unterlassen. Die Versuche 10—13 beziehen sich eigentlich auf Zink und Gold, denn es wurde bei ihnen die Platinplatte durch eine galvanoplastisch sehr solid vergoldete Messingplatte ersetzt; man sieht, dass Gold und Platin sich vollkommen gleich verhalten. Ich muss jedoch gleich hier bemerken, dass diese Gleichheit nicht lange währt; schon nach 2—3 Tagen liefert die Goldplatte beträchtlich kleinere Werthe als das Platin und es dauert nicht lange, so wirkt eine solche vergoldete Messingplatte nahezu wie eine unvergoldete. Das kann aber nur dem Umstande zuzuschreiben sein, dass die Luft allmälig die Goldschichte durchdringt und das darunter befindliche Messing oxydirt.

Eine gleiche Beobachtung machte schon de la Rive an gefirnissten Platten, so lange die Firnissschichte nicht eine sehr beträchtliche Dicke hatte. Dieses Verhalten eines feinen Metallüberzuges ist desshalb von Interesse, weil gerade die verlässlichsten älteren Beobachtungen mit solchen vergoldeten und verplatinirten Messingplatten gemacht wurden, z. B. die von R. Kohlrausch.

Dieser Verfasser hat speciell Versuche darüber angestellt,[1] ob eine platinirte Messingplatte ebenso wirke wie eine massive Platinplatte, und gefunden, dass dem in der That so sei; allein dieser Versuch wurde aller Wahrscheinlichkeit nach bald nach Herstellung der Platinirung angestellt, und ich glaube nicht zu irren, wenn ich den geringen Werth für Zn|Pt, den Kohlrausch erhielt, nämlich 0·6 Daniell statt 0·88 einer allmäligen Durchdringung des Platinüberzuges durch die Luft zuschreibe. Dafür spricht auch der Umstand, dass Kohlrausch das Verhältniss von $\frac{\text{Zn} \mid \text{Cu}}{\text{Zn} \mid \text{Pt}}$ sehr variabel, und im Vergleich mit den nachfolgend mitgetheilten Beobachtungen zu gross findet, nämlich $= \frac{100}{111 \cdot 2}$ bis $\frac{100}{106}$; wenn eben der Werth Zn|Pt zu klein beobachtet wird, so fällt dieses Verhältniss natürlich zu gross aus.

Von anderen Beobachtern als Kohlrausch konnte ich keine Angaben über die absolute Grösse von Zn|Pt finden.

---

[1] Pogg. Ann. LXXXII.

Um nun ein Bild von der Richtigkeit dieses Werthes oder vielleicht der chemischen Theorie zu bekommen, haben wir nur den halben Werth der Oxydationswärme des Zinkes durch den Wärmewerth des Daniell'schen Elementes zu dividiren. Es ist nach J. Thomsen die Oxydationswärme des Zinkes = 42700 Cal. per Äquivalent, und es ist der Wärmewerth des Daniell ebenfalls unter Zugrundelegung der Thomsen'schen Zahlen = 24300 Cal.; daraus berechnet sich der Werth von Zn|Pt = 0·879 Daniell's.

Diese Zahl stimmt mit der beobachteten besser überein als man es bei so schwierigen Versuchen erwarten konnte.

II. Versuche mit Kupfer und Platin.

Beobachtungsmethode und Bezeichnungsweise ganz wie früher.

	A	B	C	D	E	F	G
1.	$N = 679$ $a = 729$	$N = 679$ $a = 565$	$x = 32$ $D = 82$	$N - 680$ $a = 649$	$x = 31$	$x = 31·5$	$x = 0·38$
2.	$N = 681$ $a = 735$	$N = 681$ $a = 565$	$x = 31$ $D = 85$	$N = 680$ $a = 649$	$x = 31$	$x = 31$	$x = 0·35$
3.	$N = 701$ $a = 750$	$N = 701$ $a = 592$	$x = 30$ $D = 79$	$N = 703$ $a = 672$	$x = 31$	$x = 30·5$	$x = 0·39$
4.	$N = 709$ $a = 770$	$N = 709$ $a = 575$	$x = 36·5$ $D = 97·5$	$N = 709$ $a = 672·5$	$x = 36·5$	$x = 36·5$	$x = 0·37$
5.	$N = 709$ $a = 768$	$N = 709$ $a = 577$	$x = 36·5$ $D = 95·5$	$N = 709·5$ $a = 674$	$x = 35·5$	$x = 36$	$x = 0·38$
6.	$N = 707$ $a = 769$	$N = 707$ $a - 577$	$x = 34$ $D = 96$	$N = 707$ $a - 673$	$x = 34$	$x = 34$	$x = 0·35$
7.	$N = 708$ $a = 770$	$N - 708$ $a = 578$	$x = 34$ $D - 96$	$N = 708$ $a = 674$	$x = 34$	$x = 34$	$x = 0·35$
						Mittel ..	$x = 0·367$

Diese Versuche stimmen untereinander weniger gut als die mit Zink, ich habe überhaupt gefunden, dass unter allen Metallen das Zink weitaus die constantesten Resultate liefert.

Die Oxydationswärme des Kupfers ist nach Thomsen = 18600 Calor. und daraus berechnet sich wie oben der Werth von Cu|Pt zu 0·383 Daniell's, was mit der Beobachtung genügend übereinstimmt.

Dass bei den verschiedenen Versuchen die absoluten Werthe für x und D untereinander nicht ganz gleich sind, hat seinen Grund darin, dass die Paraffinschichte des Condensators fast

zwischen je zwei Versuchsreihen entweder ganz umgeschmolzen oder doch mit einer Bunsen'schen Flamme überfahren wurde.

III. Versuche mit Eisen und Platin.

Beobachtungsmethode und Bezeichnung wie in I und II. Beim Eisen ist besondere Vorsicht zu gebrauchen und müssen die Platten vor jedem einzelnen Versuche unbedingt neu geputzt werden.

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*
1.	$N = 800$ $a = 812$	$N = 800$ $a = 720$	$x = 34$ $D = 46$	$N = 800$ $a = 766$	$x = 34$	$x = 34$	$x = 0{\cdot}75$
2.	$N = 822$ $a = 834$	$N = 820$ $a = 741$	$x = 33{\cdot}5$ $D = 45{\cdot}5$	$N - 820$ $a = 787$	$x = 33$	$x = 33{\cdot}2$	$x = 0{\cdot}73$
3.	$N = 795$ $a = 810$	$N = 790$ $a = 713$	$x = 31$ $D = 46$	$N = 790$ $a = 759$	$x = 31$	$x = 31$	$x = 0{\cdot}68$
4.	$N = 830$ $a = 844$	$N = 830$ $a = 746$	$x = 35$ $D = 49$	$N = 830$ $a = 795$	$x = 35$	$x = 35$	$x = 0{\cdot}71$
5.	$N = 758$ $a = 772$	$N = 758$ $a = 680$	$x = 32$ $D = 46$	$N = 760$ $a = 729$	$x = 31$	$x = 31{\cdot}5$	$x = 0{\cdot}68$
6.	$N = 712$ $a = 727$	$N = 712$ $a = 627$	$x = 35$ $D = 50$	$N = 715$ $a - 680$	$x = 35$	$x = 35$	$x = 0{\cdot}70$
7.	$N = 681$ $a = 699$	$N = 682$ $a = 586$	$x = 39$ $D - 57$	$N = 680$ $a - 641$	$x - 39$	$x = 39$	$x = 0{\cdot}68$
8.	$N = 698$ $a = 713$	$N = 699$ $a = 613$	$x = 35{\cdot}5$ $D = 50{\cdot}6$	$N = 700$ $a = 665$	$x = 35$	$x = 35{\cdot}2$	$x = 0{\cdot}70$
						Mittel . .	$x = 0{\cdot}704$

Da die Verbrennungswärme des Eisens gleich ist 34100 Cal., so gibt die Berechnung für Fe | Pt den Werth $= 0{\cdot}701$ Daniell's, was mit der Beobachtung in vollkommenem Einklange steht.

Es wurde schliesslich noch das Silber der Beobachtung unterzogen; doch ist in Folge der geringen Oxydationswärme desselben seine Spannung mit Platin so gering, dass schon der kleinste Beobachtungsfehler den Werth des Resultates bedeutend modificirt. Ich habe auch Silber nur desshalb beobachtet, um einen directen Vergleich mit den nachfolgenden Versuchen, betreffend Silber, in einer Chloratmosphäre anstellen zu können. Für den Werth Ag | Pt in Luft habe ich nur eine einzige Messung gemacht, die eben dieses Vergleiches halber hier stehen mag. Die

verwendete Platte war eine massive Silberplatte, denn galvanoplastische Silberüberzüge besitzen eine Durchlässigkeit für Luft in noch höherem Masse als Goldüberzüge.

Sei die Bezeichnung wieder wie früher, so wurde erhalten:

A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*
$N = 800$ $a = 855$	$N = 800$ $a = 735$	$x = 5$ $D = 60$	$N = 800$ $a = 795$	$x = 5$	$x = 5$	$x = 0{\cdot}083$

Da nach Thomsen die Verbrennungswärme des Silbers = 3000 Cal. ist, so berechnet sich der Werth Ag|Pt zu 0·062 Daniell's, was mit der Beobachtung in Anbetracht der Kleinheit des Werthes genügend stimmt.

Ich habe nun noch den Versuch angestellt, die beiden Metalle des Condensators mit verschiedenen Gasen zu umgeben und zwar habe ich zu diesem Zwecke beide Condensatorplatten aus demselben Metalle, nämlich Silber, gewählt, auf die eine Luft, auf die andere aber Chlorgas einwirken lassen. Zu diesem Versuche musste dem Apparate folgende Einrichtung gegeben werden. Eine cylindrische kurze Glasröhre von passender Weite wurde an dem einen Ende mit der einen Silberplatte luftdicht verschlossen, doch so, dass die Platte das Glas nirgends berührt, was leicht durch Aufkitten mittelst Paraffins erreicht werden kann. Das untere Ende der vertical gestellten Röhre war durch einen Stöpsel luftdicht geschlossen, durch den zwei Glasröhrchen zum Ein- und Ausleiten des Gases in das Innere führten und ausserdem noch ein allseitig durch Paraffin isolirter Platindraht, der sich mit seinem inneren Ende federnd an die Silberplatte anlegte. Letzteres hatte nur den Zweck, die metallische Schliessung des Condensators zu gestatten. Darauf wurde die Silberplatte auf ihrer äusseren Fläche mit Paraffin überzogen, welch' letzteres die isolirende Schichte des Condensators bildete. Eine zweite Silberplatte von gleichen Dimensionen wie die erste, konnte nun auf diesen Condensator aufgesetzt werden, ganz wie bei den früheren Versuchen.

Wurde nun der Condensator in sich geschlossen, so zeigte sich natürlich nicht die geringste Ladung; sobald aber das Innere der Glasröhre mit trockenem Chlorgas, das sich aus doppelt chromsaurem Kali und Salzsäure entwickelte, gefüllt wurde,

zeigte der Condensator sofort eine beträchtliche und ganz constante Spannung an. Gleichzeitig schwärzte sich die Innenseite der einen Silberplatte.

Die Spannung besteht aber nur so lange als die Verbindung des Chlor mit Silber vor sich geht; vertreibt man das Chlor aus dem Gefässe durch trockene Luft und lässt man dem Silber Zeit, die zurückbleibenden und festhaftenden Spuren von Chlor vollständig zu verzehren, so zeigt sich dann keine Spannung mehr zwischen der reinen und der angegriffenen Platte. Im Folgenden theile ich die diesbezüglichen Versuche mit.

IV. Silber in Luft gegen Silber in Chlor.

Die Bezeichnung ist wieder dieselbe wie früher.

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*
1.	$N = 800$ $a = 789$	$N = 800$ $a = 840$	$x = 14\cdot5$ $D = 25\cdot5$	$N = 800$ $a = 815$	$x = 15$	$x = 14\cdot7$	$x = 0\cdot57$
2.	$N = 803$ $a = 792$	$N = 802$ $a = 842$	$x = 14\cdot5$ $D = 25\cdot5$	$N = 802$ $a = 816$	$x = 14$	$x = 14\cdot2$	$x = 0\cdot56$
3.	$N = 690$ $a = 676$	$N = 690$ $a = 734$	$x = 15$ $D = 29$	$N = 690$ $a = 704$	$x = 14$	$x = 14\cdot5$	$x = 0\cdot50$

Man ersieht aus den Zahlen unter *A*, *B* und *D*, dass jetzt die Ausschläge sämmtlich in der entgegengesetzten Richtung erfolgten wie bei den früheren Versuchen dem Umstande entsprechend, dass jetzt nicht die stärker angegriffene Platte wie früher, sondern die schwächer angegriffene mit dem Elektrometer verbunden wurde.

Noch wurde ein Versuch auf folgende Weise angestellt. Die Verschlussplatte der Glasröhre wurde abgenommen, vollkommen gereinigt, neu polirt und wieder aufgesetzt; die beiden Platten gaben nun wieder keine Spur einer Potentialdifferenz. Nun wurde die Verschlussplatte mit Luft in Berührung gelassen, dagegen die abhebbare Silberplatte auf kurze Dauer in einen Chlorstrom gehalten und sofort untersucht. Es ergaben sich die folgenden Werthe:

$N = 658$ $a = 683$	$N = 658$ $a = 573$	$x = 30$ $D = 55$	$N = 658$ $a = 628$	$x = 30$	$x = 30$	$x = 0\cdot54$

Die Ausschläge sind hier wieder gleich gerichtet mit jenen am Zn|Pt-Condensator, da jetzt wieder die stärker angegriffene Platte mit dem Elektrometer verbunden wurde. Das Mittel aus den vorstehenden Versuchen wäre somit gleich 0·542.

Es ist nach Thomsen die Oxydationswärme des Silbers = 3000 Cal. und die Verbindungswärme von Chlor und Silber = 29400 Cal. Somit ergibt die Berechnnng für die Potentialdifferenz zwischen Silber in Luft und Silber in Chlor den Werth 0·543 Dan. Diese ausserordentliche Übereinstimmung ist bei der geringen Anzahl von Beobachtungen wohl nur einem Zufalle zuzuschreiben. Es wurde schliesslich noch die abhebbare Silberplatte bis zur vollständigen Schwärzung der Einwirkung des Chlors ausgesetzt und abermals beobachtet. Es ergab sich der Werth 0·54 wie früher; allein dieser Werth sank, wenn die Platte sich weiter in Luft befand, sehr rasch ab, und unmittelbar aufeinander folgende Versuche ergaben schon die Werthe 0·46, 0·42, 0·38, 0·36, und nach 12stündigem Stehen war überhaupt keine Potentialdifferenz mehr bemerkbar, obwohl die eine Platte vollkommen blank, die andere aber durch Chlor vollkommen geschwärzt war.

Ich glaube, dass die Resultate der vorstehenden Versuche ein sehr beredtes Zeugniss zu Gunsten der chemischen Theorie ablegen; nicht nur, dass die qualitativen Verhältnisse ohne Ausnahme dieser Hypothese entsprechen, so stimmen auch die quantitativen Bestimmungen so gut mit der Berechnung, dass die Richtigkeit der zu Grunde gelegten Vorstellung kaum mehr einem Zweifel unterworfen werden kann. Die einzige Substanz, mit der ich zu keinem positiven Resultate gelangen konnte, war das Blei. Nicht als ob dasselbe in Verbindung mit Platin Werthe ergeben hätte, die mit der Berechnung nicht stimmten; es konnten überhaupt keine zwei übereinstimmenden Beobachtungen erzielt werden. Der Grund davon liegt offenbar erstens in dem sehr raschen Angriff, dem eine blanke Bleifläche von Seiten der Luft ausgesetzt ist, und zweitens in der Unmöglichkeit, derselben eine gute Politur zu geben. Letzteres ist aber unbedingt nothwendig, sobald man mit einer festen isolirenden Zwischenschicht im Condensator arbeitet, damit der Abstand der Platten bei jeder Messung derselbe sei.

In Bezug auf den Werth der letzteren Beobachtungen mit Silber in Chlor möchte ich noch das Folgende bemerken: Wenn man auch für alle Substanzen nachweisen würde, dass ihre Spannungen den Differenzen der respectiven Verbindungswärmen proportional sind, so läge darin doch noch kein directer Beweis gegen die Contacttheorie; einen solchen liefern aber die Beobachtungen am Silber.

Es verliert offenbar die Contacttheorie ihre Basis, sobald man nachweist, dass zwei heterogene Metalle zur Berührung gebracht, doch keine Spannung annehmen. Dies hat nun de la Rive schon gezeigt durch seinen Versuch mit verschiedenen Metallen im Vacuo, einem Versuch, der leider der Vergessenheit anheim gefallen ist. Man kann dasselbe Resultat aber auch in einer leichter darstellbaren und augenfälligeren Weise erzielen.

Wenn man zwei blanke Kupferplatten in Luft verbindet, so geben dieselben keine Spannung: nach der Contacttheorie, weil es gleiche Substanzen sind, nach der chemischen, weil die Einflüsse von Seiten der Luft beiderseits gleich sind. Hebt man nun diesen Einfluss einseitig auf, etwa durch Oxydation der einen Platte in der Flamme, so bekommt man bekanntlich eine sehr starke Spannung: nach der chemischen Theorie, weil sich jetzt nur das eine Metall in der Luft weiter oxydirt, das andere aber nicht; nach der Contacttheorie, weil jetzt zwei verschiedene Substanzen mit einander zur Berührung gebracht werden, nämlich Kupfer und Kupferoxyd. Welche von beiden Erklärungsweisen die richtige ist, das entscheidet eben der obige Versuch mit Silber in Chlor. In dem Falle, dass eine Silberplatte sich in Luft, die andere in Chlor befindet, ergibt sich eine bestimmte Spannung, so lange die Einwirkung des Chlors dauert; so wie aber beide Platten wieder mit Luft umgeben sind, verschwindet die Potentialdifferenz vollständig, da jetzt die beiderseitigen Einflüsse wieder gleich sind. Es geht der Versuch gerade mit Silber und Chlor desshalb gut, weil das Silber eine etwa haften bleibende Chlorschichte in kürzester Zeit consumirt.

Nach der chemischen Theorie ist nun dieser Versuch vollständig klar, nicht so nach der Contacttheorie. Letzterer gemäss müsste die Potentialdifferenz auch noch weiter bestehen bleiben, da die eine Platte aus Silber, die andere aber aus Chlorsilber

besteht, oder doch damit überzogen ist. Ich sehe in der That keinen Weg, diesen Versuch mit der Contacttheorie in Einklang zu bringen.

Während ich bereits mit der experimentellen Durchführung der vorliegenden Arbeit beschäftigt war, erschienen noch zwei, denselben Gegenstand betreffende Publicationen von Brown,[1] die ich hier nicht unerwähnt lassen kann. Brown wurde durch das Studium der Volta'schen Säule gleichfalls auf die Idee geführt, dass die sogenannte Contactelektricität ihren Ursprung in der chemischen Wirkung habe, die die umgebenden Gase auf die Metalle ausüben.

Zur Verificirung dieser Idee machte er die beiden Halbringe eines Thomson'schen Ringelektrometers aus verschiedenen Metallen und umgab dieselben einmal mit Luft, ein andersmal mit verschiedenen anderen, passend gewählten Gasen; es zeigte sich, dass z. B. das Kupfer eines Kupfer-Nickel-Ringes — das in Luft immer negativ ist, gegen Nickel diese Eigenschaft nicht in allen Gasen behält. So wird es z. B. in einer Chlorwasserstoffatmosphäre gegen Nickel positiv. Die stets gleichnamig elektrische Nadel des Instrumentes, die in Luft nach der einen Seite des Schlitzes, über den sie schwebt, auswich, geht beim Einleiten von Chlorwasserstoff über die Ruhelage zurück und nimmt eine dauernd entgegengesetzte Stellung ein. Dabei ist noch zu bemerken, dass bei einer Unterbrechung des Chlorwasserstoffstromes der Ausschlag der Nadel sich wieder verringert. Nach Brown soll auch im Wasser das Kupfer gegen Nickel negativ, in Salzsäure dagegen positiv sein. Leider war Brown mit seinem Apparate nicht im Stande, quantitative Messungen anzustellen; doch bleibt es immer bemerkenswerth, wenn man von zwei ganz verschiedenen Seiten und ganz unabhängig zum selben Resultate geführt wird. Wenn demnach Brown in der ersten, wenigstens qualitativen Ausführung der Idee unbedingt die Priorität gebührt, so glaube ich doch erst durch die quantitativen Nachweise die Sache in das rechte Licht gestellt zu haben.

---

[1] Phil. Mag. (V.) VI. Aug. 1878 und VII. Februar 1879.

Fasst man nun die Resultate aller Untersuchungen über Contactelektricität, die bis zum heutigen Tage vorliegen, ins Auge, so wird man, wie mir scheint, keinen auch nur halbwegs stichhältigen Grund gegen die chemische Theorie beibringen können; wohl aber liegen sehr gewichtige Gründe für dieselbe und gegen die Volta'sche Theorie vor. Ich glaube, man ist vollständig berechtigt, zu sagen, eine Elektricitätserregung durch den Contact heterogener Metalle, und eine elektrische Scheidungskraft an der Grenzfläche zweier heterogener Metalle gibt es nicht. An Stelle des Volta'schen Erregungsgesetzes muss der Satz treten: „Die elektrische Differenz zweier sich berührender Metalle wird gemessen durch die — mit gehörigem Vorzeichen genommene — Summe der Wärmewerthe der beiderseitigen chemischen Processe." Dieser Satz gilt ebenso für jedes galvanische Element, wie für die galvanische Polarisation und den Volta'schen Fundamentalversuch.

Dass das Volta'sche Spannungsgesetz dadurch nicht beeinträchtigt wird, dass es im Gegentheil eine unmittelbare Consequenz aus der chemischen Theorie ist, bedarf wohl keiner Erläuterung.

Es ist klar, dass eine derartige Umgestaltung der Ansicht von der Elektricitätserregung nicht ohne Consequenzen bleiben kann, in Bezug auf die Theorie einer grossen Reihe von Erscheinungen, von denen ich hier nur eine hervorheben will. Es ist dies die Thermoelektricität. Es ist eine schon von le Roux[1] ausgesprochene und jetzt vielfach vertretene Ansicht, dass die thermoelektrische Erregung ihren Grund in einer durch die Temperaturänderung hervorgerufenen Änderung der Volta'schen Contactkraft habe. Diese Ansicht ist in neuerer Zeit unter Andern vertreten worden von Edlund,[2] der die Volta'sche Spannung zweier Metalle bekanntlich aus ihrem thermoelektrischen Verhalten zu bestimmen versuchte; ferner in ganz entschiedener Weise von Avenarius[3] und ebenso von Gangain.[4] Diese

---

[1] Compt. rend. LXIII.
[2] Pogg. Ann. CXLIII.
[3] Pogg. Ann. CXIX, CXXII.
[4] Ann. d. chim. (6) VI.

Ansicht ist jedoch nach allem Voranstehenden höchst unwahrscheinlich, wenn nicht unhaltbar. Man müsste vor allem die an und für sich durch nichts gerechtfertigte Voraussetzung machen, dass sich die Verbrennungswärme der Metalle schon bei den geringsten Temperaturänderungen erheblich ändern, und zweitens dass die Differenzen dieser Änderungen bei den verschiedenen Metallen recht erheblich variiren.

Ferner aber müsste die thermoelektrische Kraft zweier Metalle sehr bedeutend wechseln je nach den Medien, welche die Metalle umgeben, eine Erscheinung, die, wenn sie existirte, schwerlich bisher der Beobachtung entgangen wäre. Es scheint mir desshalb bei weitem wahrscheinlicher, dass die thermoelektrische Kraft mit der sogenannten Volta'schen gar nichts gemein hat. Es ist übrigens auch schon von Kohlrausch[1] darauf hingewiesen worden, dass die Annahme eines solchen Zusammenhanges durchaus nicht nothwendig sei, dass man von dem Wesen der Thermoelektricität auch von einem anderen Gesichtspunkte aus sich eine ganz bestimmte Vorstellung zu bilden vermag.

Bedenkt man, dass die Theorie des galvanischen Elementes, so wie sie heute gegeben wird, vollständig auf der Annahme der Volta'schen Contactkraft beruht, so wird man wohl gerade in dieser Richtung die durchgreifendste Veränderung erwarten dürfen; und so weit ich bis jetzt die Sache zu übersehen vermag, dürfte sich dadurch die Theorie des Elementes in bedeutend einfacherer Gestalt und auf natürlicheren Grundlagen fussend, als bisher präsentiren.

Die Resultate einer eingehenderen Untersuchung über diesen Gegenstand sollen einer folgenden Publication vorbehalten bleiben.

---

[1] Pogg. Ann. CLVI.

Über organische Nitroprusside.

Von **Oscar Bernheimer**,
stud. chem.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth. XXXIV.)

Angeregt durch die leichte Entstehung substituirter Ferricyanverbindungen habe ich versucht, ob sich auf dieselbe Weise die Gruppe $(CH_3)_4N$ und respective $(C_2H_5)_4N$ in das Molekül des Nitroprussidnatriums an Stelle des Natriums einführen lasse.

Es gelingt dies ziemlich leicht und ich gebe im Nachfolgenden eine Beschreibung der neuen Verbindungen und ihrer Darstellungsweise.

Dieselben dürften nicht ganz ohne Interesse sein, da bis jetzt meines Wissens noch keine ähnlich substituirten Nitroprusside bekannt sind.

a) Tetramethylammoniumnitroprussid.

Da ich mich bei der Darstellung des Tetramethyl- und Tetraäthylammoniumferricyanid überzeugt hatte, dass diese Verbindungen am leichtesten entstehen, wenn man das entsprechende Silbersalz mit dem Jodid der Base umsetzt, so habe ich mich auch hier einer ähnlichen Methode bedient.

Wiederholt umkrystallisirtes Nitroprussidnatrium wurde mit einer vollkommen neutralen Lösung von Silbernitrat gefällt. Der gut ausgewaschene, fleischfarbige Niederschlag des entstandenen Nitroprussidsilbers wurde noch feucht in einen Kolben gebracht und mit einer kalten, gesättigten Lösung von Tetramethylammoniumjodid unter fortwährendem Schütteln des Kolbens tropfenweise versetzt.

Die Reaction erfolgt sofort. Der fleischfarbige Niederschlag verschwindet und an seiner Stelle scheidet sich alsbald gelbes Jodsilber aus.

Man hat hier nicht, wie bei der Darstellung der analogen Ferricyanverbindung an der Farbenänderung ein sicheres Kriterium für die Beendigung der Reaction, man thut daher am besten, um einen Überschuss des Ammoniumsalzes zu vermeiden, mit genau gewogenen Mengen zu operiren.

Die hellrothe Lösung wird sogleich vom gebildeten Jodsilber abfiltrirt und am Wasserbade bis zur genügenden Concentration abgedampft. Lässt man hierauf die Lösung einige Zeit über Schwefelsäure stehen, so scheiden sich aus derselben recht hübsche rubinrothe, oft zolllange prismatische Krystalle aus.

Leider konnten dieselben keiner Messung unterzogen werden, da sie, kaum aus der Flüssigkeit entfernt und zwischen Fliesspapier getrocknet, sogleich verwittern und sich mit einer weisslichgrauen Kruste überziehen.

Das so erhaltene Salz enthält lufttrocken $^1/_2$ Molekül Krystallwasser, das bei 100° entweicht.

Die Analyse der getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

I. 0·2065 Gr. ergaben 0·3210 Gr. CO_2 und 0·1185 Gr. H_2O.
II. 0·3225 „ „ 0·5030 „ CO_2 „ 0·1890 „ H_2O.
III. 0·3095 „ „ 83 CC. Stickstoff bei 18·5° u. 754·1 Mm.
IV. 0·1590 „ „ 0·0355 Gr. Fe_2O_3.
V. 0·2210 „ „ 0·0500 Gr. Fe_2O_3.

In Procenten:

	Gefunden					Berechnet für $[(CH_3)_4N]_2FeCy_5NO$
	I	II	III	IV	V	
C	42·39	42·53	—	—	—	42·85
H	6·37	6·5	—	—	—	6·59
N	—	—	30·9	—	—	30·76
Fe . . .	—	—	—	15·62	15·83	15·38

0·5130 Gr. lufttrockene Substanz verloren bei 100° getrocknet 0·0130 Gr. H_2O.

In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $[(CH_3)_4N]_2FeCy_5NO+1/_2H_2O$
H_2O	2·53	2·41

Das Tetramethylammoniumnitroprussid ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht, in Äther gar nicht löslich. Die wässerige Lösung gibt mit Schwefelalkalien, die für die Nitroprusside characteristische intensiv purpurrothe, rasch blau werdende Färbung, mit Kalilauge eine orange Farbenreaction.

Beim Erhitzen zersetzt sich die Substanz unter Entwicklung von brennbaren Gasen total ohne zu schmelzen.

b) Tetraäthylammoniumnitroprussid.

Auf ganz analoge Weise wie das vorher beschriebene Salz erhielt ich auch diese Verbindung. Sie ist von jener weder durch Aussehen noch durch Verhalten gegen Reagentien verschieden. Sie verwittert eben so leicht, enthält lufttrocken noch ein Molekül Krystallwasser und gab bei 100° getrocknet, folgende Zahlen:

I. 0·3305 Gr. ergaben 0·6345 Gr. CO_2 und 0·2425 Gr. H_2O.
II. 0·3470 „ „ 0·6650 „ CO_2 „ 0·2725 „ H_2O.
III. 0·1600 „ „ 33 CC. Stickstoff bei 20° u. 748·6 Mm.
IV. 0·2570 „ „ 0·0430 Gr. Fe_2O_3.
V. 0·3890 „ „ 0·0670 Gr. Fe_2O_3.

In Procenten:

	Gefunden					Berechnet für $[(C_2H_5)_4N]_2FeCy_5NO$
	I	II	III	IV	V	
C ...	52·34	52.26	—	—	—	52·94
H ...	8·15	8·69	—	—	—	8·4
N ...	—	—	23·23	—	—	23·52
Fe ..	—	—	—	11·71	12·05	11·76

0·3600 Gr. lufttrockene Substanz verloren bei 100° getrocknet 0·0130 Gr. H_2O.

In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $[(C_2H_5)_4N]_2FeCy_5NO+H_2O$
H_2O....	3·61	3·64

Beobachtungen über die Unterschiede der beiden elektrischen Zustände.

Von E. Mach und S. Doubrava.

(Mit 4 Holzschnitten.)

Vorbemerkungen.

Schon im Herbst 1876 hat Mach eine grosse Reihe von Versuchen begonnen und im laufenden Jahre in Gemeinschaft mit Doubrava fortgesetzt, welche zum Zwecke hatten, die einfachsten Grundthatsachen zu ermitteln, auf welche sich die sogenannten Artunterschiede der beiden elektrischen Zustände zurückführen lassen. Die Verschiedenheit der Büschel in Gestalt, Länge und im zeitlichen Verlauf, der ungleiche Character der beiden Lichtenberg'schen Figuren, das eigenthümliche Verhalten der Entladung beim Lullin'schen Versuch, die Ventilerscheinungen u. s. w. sind eben so viele scheinbar verschiedene Räthsel, welche sich der jetzt herrschenden abstracten mathematischen Theorie nicht fügen. Würde es gelingen, in einer Eigenschaft des elektrischen Zustandes eine gemeinsame Quelle für alle diese Eigenthümlichkeiten zu finden, so wäre hiemit nothwendig ein bemerkenswerther theoretischer Fortschritt gegeben. Nicht nur Faraday[1] hat dies deutlich gefühlt und ausgesprochen, sondern auch viele Forscher nach ihm.

Wir müssen nun gleich hier bemerken, dass wir von diesem Ziel noch weit entfernt sind. Wäre es uns erlaubt, einzelne Theile unserer Versuche gesondert zu behandeln, so würde es nicht schwer halten, für diese recht plausibel scheinende Theorien auf-

[1] Experimental rechearches in electricity. Vol. I. p. 417—472.

zustellen. Allein diese Partialtheorien würden sich nicht zu einem befriedigenden Ganzen vereinigen lassen. Wir enthalten uns desshalb dieses Verfahrens.

Kommt man in einem fast abgeschlossenen Gebiet auf eine neue Erscheinung, so ist es natürlich, dass man zunächst versucht, dieselbe auf eine bereits bekannte zurückzuführen, d. h. sie zu erklären. Auf unserem Gebiete würde sich in einem solchen Verfahren eine wohl ungerechtfertigte Überschätzung des schon Bekannten dem noch zu Findenden gegenüber aussprechen. In der That könnte hier wohl auch eine neue Erscheinung über schon bekannte Aufklärung geben. Wir wollen uns also des Theoretisirens enthalten und mehr descriptiv verfahren.

Die vielen angestellten Versuche werden wir vorläufig um so weniger einzeln beschreiben, als die Ergebnisse derselben grossentheils negativ waren. Wir werden die Art der Versuche nur kurz im Allgemeinen angeben. Die Lücken unserer Einsicht wollen wir nicht verbergen, sondern objectiv und offen darlegen. Zur Vermeidung von Weitläufigkeiten setzen wir die im Folgenden erwähnten Vorarbeiten als bekannt voraus.

Die Lichtenberg'schen Figuren.

Obgleich die Formverschiedenheit der positiven und negativen Lichtenberg'schen Figuren nunmehr ein volles Jahrhundert bekannt ist und sehr zahlreiche Untersuchungen über diesen Gegenstand angestellt worden sind, so gibt es dennoch keine haltbare Erklärung der Erscheinung.

Reitlinger[1] hat zuerst auf den vollständigen Parallelismus der Eigenschaften der Lichtenberg'schen Figuren mit den von Faraday[2] unter entsprechenden Umständen beobachteten Eigenschaften der Büschel hingewiesen. Er hat dadurch sehr wesentlich zur Klärung und Ordnung des Thatsächlichen beigetragen. Reitlinger's Erklärungsversuch auf Grund der Annahme einer Eigenbewegung der von der positiven Elektrode ausgehenden elektrisirten Lufttheilchen (Plücker) ist aber den Experimenten gegenüber nicht mehr haltbar.

[1] Sitzb. d. Wiener Akademie. Bd. 41.

[2] Experimental rechearches. Vol. I. Ser. XII.

Dasselbe gilt von der Theorie v. Bezold's.[1] Was an den durch schöne und zahlreiche Versuche gestützten Auseinandersetzungen v. Bezold's haltbar ist, hat schon Reitlinger angegeben. Wo aber v. Bezold weiter zu gehen sucht, kommt er unserer Meinung nach mit dem Thatsächlichen in Collision.

Nach v. Bezold's Theorie sollte eine negative Entladung, welche von einem Staniolring auf einer Ebonitplatte gegen das Centrum fortgeht, während die entgegengesetzte Seite im Centrum abgeleitet ist, eine strahlige Figur geben. Eine solche Figur findet v. Bezold wirklich. Wenn man aber den Versuch oft mit kleinen Veränderungen der Dimensionen anstellt, so kann man sich der Überzeugung nicht verschliessen, dass man es nur mit langgestreckten negativen Figuren zu thun hat, die von ausgezeichneten Punkten des Staniolringes ausgehen, und welche nach der Beobachtung, die v. Bezold selbst an einer andern Stelle anführt, sich gegenseitig ausweichen und sich plattdrücken. Der Character der Entladung bleibt durchaus ungeändert.

Auch die Versuche mit Tragantschleim, welche v. Bezold beschreibt, dürften, so hübsch sie auch sind, auf einer sehr äusserlichen Ähnlichkeit beruhen. Würden nicht schon vorhandene Farbentropfen durch die hinzugethane Flüssigkeit plattgedrückt, sondern würde letztere, auf eine Fläche aufgespritzt, ihre eigene Spur hinterlassen, so wäre der Character der Figuren gerade umgekehrt.

Was die Plücker'sche Hypothese einer Bewegung der von der positiven Elektrode ausgehenden elektrisirten Theilchen betrifft, sowie die entgegengesetzte v. Bezold's, so ist zu bemerken, dass beide mit den Thatsachen schwer in Einklang zu bringen sind. Man kann die Bildung der Lichtenberg'schen Figuren mit Explosionen combiniren und dieselbe im Gegentheil in capillaren Räumen vor sich gehen lassen, ohne dass es gelingt, die Form der Figuren zu ändern. Wenn also Bewegungen bei der Bildung der Lichtenberg'schen Figuren eine Rolle spielen, so sind dieselben jedenfalls von anderer Ordnung als diejenigen, welche man auf mechanische Weise erzeugen kann.

---

[1] Pogg. Ann. Bd. 144. S. 337.

Der Character der Lichtenberg'schen Figuren hängt wesentlich von dem Medium ab, in welchem die Bildung stattfindet. Das zeigen schon die Versuche von Faraday über die Büschel und die Parallelversuche von Reitlinger über die Lichtenberg'schen Figuren. Vor kurzem hat nun noch ein anderer hervorragender Experimentator, W. Holtz, Figuren in festen Isolatoren erhalten, welche nur durch die Grösse und nicht durch die Form sich unterschieden. Ebenso zeigten die Figuren nur einen Grössenunterschied, welche wir auf mit Magnesia beschlagenen und anderseits mit Stanniol belegten Glasplatten unter Terpentinöl erhielten.

Wir können sagen, dass wir trotz zahlreicher und mannigfaltiger Versuche über den von Reitlinger constatirten Parallelismus zwischen Büschel und Lichtenberg'scher Figur nicht hinausgekommen sind. Wir könnten etwa den Einfluss der Natur des Dielektricums noch mehr betonen.

Der Lullin'sche Versuch.

Der Lullin'sche Versuch besteht bekanntlich darin, dass ein Kartenblatt, welches die beiden Ausladerspitzen an verschiedenen Seiten und Stellen berühren, constant an der negativen Spitze durchbrochen wird. Von den älteren Erklärungsversuchen wollen wir hier absehen. Reitlinger[1] meinte auch diesen Vorgang auf die grössere Länge des positiven Büschels zurückführen zu können. In der That spricht die Erscheinung, welche man im Dunkeln bei blosser Büschelentladung erhält, sehr für diese Auffassung und dieselbe würde wohl als die natürlichste erscheinen, wenn die Versuche mit Papier in Luft allein dastünden. Allein das Kartenblatt wird in Kohlensäure in derselben Weise durchbrochen, obgleich hier nach Faraday's Beobachtungen über die Büschel eine wesentliche Modification zu erwarten wäre. Noch schwieriger wird diese Auffassung durch die Versuche v. Waltenhofen's.[2]

Die Kenntniss des Thatsächlichen ist durch v. Waltenhofen sehr wesentlich gefördert worden, indem seine Versuche

[1] Sitzb. d. Wiener Akademie. Bd. 42.

[2] Pogg. Ann. Bd. 128. S. 589.

zeigen, dass andere Substanzen wie Papier (obgleich auf diesen, wie wir uns überzeugt haben, ebenfalls das positive Büschel länger ist) in anderer Weise, ja auch an der positiven Spitze durchbrochen werden können. Die Abhängigkeit des Vorganges von dem Stoffe ist hiemit nachgewiesen.

Nach v. Waltenhofen's Versuchen wäre es ferner wahrscheinlich, dass alle Stoffe, welche, mit feuchter Luft gerieben, negativ werden, an der negativen, diejenigen aber, welche sich unter gleichen Umständen positiv zeigen, an der positiven Elektrode durchbrochen werden. Hiemit gedachte v. Waltenhofen die ältere Riess'sche Theorie des Lullin'schen Versuches zu rehabilitiren. Dieser letzteren Ansicht können wir uns aber nicht anschliessen, da wir gefunden haben, dass nicht nur die Oberflächenschichte, sondern auch innere Schichten auf den Verlauf des Versuches Einfluss nehmen. Auch gelingt es nicht, den Versuch durch vorläufige Elektrisirung des Blattes oder durch Einleitung von Explosionen, bei welchen feuchte Luft herumgeschleudert wird, zu modificiren. In letzterem Falle konnten wir selbst auf Harzkuchen keine merkliche Elektrisirung nachweisen. Da übrigens v. Waltenhofen die Riess'sche Theorie selbst wieder aufgegeben hat, so wollen wir bei diesem Punkte nicht weiter verweilen.

Der Lullin'sche Versuch zeigt bei mannigfaltigen Veränderungen, die man mit demselben vornehmen kann, eine grosse Starrheit. Man kann auf das Kartenblatt zugespitzte Staniolstreifen aufkleben, welche die Rolle der Elektroden übernehmen. Diese Staniolelektroden können in lange parallele Streifen, in concentrische Ringe u. s. w. umgewandelt werden, ohne dass der Ausfall des Versuches geändert wird. Klebt man eine Reihe von kleinen Staniolrhomben abwechselnd auf die eine und die andere Seite eines Kartenblattes so, dass die Diagonalen eine Gerade bilden und die Spitzen zweier aufeinander folgender Rhomben durch Zwischeräume von einigen Millimetern getrennt sind, so wird bei Verbindung des ersten und letzten Rhombus mit den Ausladerenden das Kartenblatt mit derselben Regelmässigkeit an allen negativen Spitzen durchbrochen, mit welcher die Wasserstoffausscheidung an allen Austrittstellen des positiven Stromes in einer Reihe von Voltametern stattfindet. Wenn man zwischen

den Elektrodenspitzen in dem Kartenblatte eine kleine Öffnung oder eine zur Verbindungslinie der Spitzen senkrechte Spalte anbringt, so wird dieselbe vom Funken in der Regel nur dann benützt, wenn sie hart an die negative Spitze fällt.

Man kann sich die Frage stellen, ob nicht der Lullin'sche Versuch darauf beruht, dass Papier auf einem negativen Potentialniveau eine grössere elektrische Festigkeit hat, wie auf einem positiven Niveau.

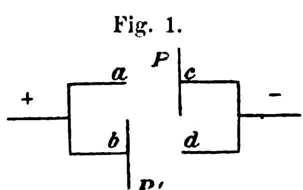
In der That, da sich die beiden elektrischen Zustände ähnlich wie Wärme und Kälte oder wie Zug und Druck verhalten müssen, empfiehlt es sich, eine solche Auffassung zu versuchen. Nimmt man hinzu, dass von zwei Körpern, welche aneinander gerieben werden, der eine (bei dieser elektrischen Störung) leichter positiv, der andere leichter negativ wird, so deutet dies auf einen ungleichen Elasticitätscoëfficienten für die beiden elektrischen Deformationen, wenn man so sagen darf. Die Differenzen zwischen den Erscheinungen des Zerdrückens und Zerreissens, zwischen der ungleichen Fortpflanzung der Druck- und Zugwellen, der Verdichtungs- und Verdünnungswellen würden ihre Analogien in den Lichtenberg'schen Figuren, im Lullin'schen Versuch und andern noch später zu erwähnenden Versuchen finden. Die ganze Auffassung schien, wenn auch noch sehr unbestimmt, doch einladend genug, um sich durch dieselbe zu neuen Versuchen leiten zu lassen.

Der Lullin'sche Versuch wurde nun so eingerichtet, dass an der negativen Elektrode das Kartenblatt doppelt, an der positiven dagegen einfach lag. Es fanden dann eben so viele Durchbrechungen an der positiven wie an der negativen Elektrode statt. Legte man nun das Kartenblatt an der negativen Elektrode dreifach, an der positiven einfach, so entstanden alle Durchbrechungen an der positiven Spitze. Diese Versuche begünstigen nun zwar die Meinung, dass Papier an der negativen Elektrode etwa die doppelte Festigkeit darbietet wie an der positiven, allein es ist zu bedenken, dass ein genügend grosses mechanisches Hinderniss an der negativen Elektrode, mag dort die Durchbrechung aus was immer für einer Ursache stattfinden, schliesslich immer den Sieg davontragen muss. Hiezu kommt noch, dass ein Kartenblatt auch dann noch an der negativen Elektrode durchbrochen

wird, wenn die positive am Rande des Blattes steht, also die Luft der Weg des kleinsten Widerstandes zu sein scheint.

Es gelingt auch nicht mit Hilfe des Riess'schen Luftthermometers, eine grössere Consumtion von elektrischer Arbeit nachzuweisen, wenn in einer Funkenstrecke das Kartenblatt an der positiven statt an der negativen Elektrode aufgestellt wird. Eben so wenig kann man mit dem Elektrometer im ersteren Falle eine grössere Potentialniveaudifferenz vor der Entladung finden.

Fig. 1.



Richtet man einen verzweigten Auslader mit vier Spitzen *abcd* Fig. 1 so her, dass unter vielen Versuchen eben so viele Funken über *ac* wie über *bd* gehen, so finden allerdings beim Einsetzen der Kartenblätter *PP'* alle Entladungen über *ac* statt, so dass also nur das Kartenblatt an der negativen Elektrode durchbrochen wird. Allein man kann sich auch vorstellen, dass man hier die Entladung von der positiven Spitze zur negativen Platte vor sich hat, die bekanntlich leichter eintritt wie die entgegengesetzte. Bringt man bei *abcd* Kugeln an, so wird *P* ebenso oft durchbrochen, wie *P'*. Wir könnten also unsere oben erwähnte Anschauung nur in gezwungener Weise aufrecht halten. Wir kommen auch hier vorläufig nicht über die Einsicht hinaus, die wir hauptsächlich v. Waltenhofen verdanken, dass der Verlauf des Lullin'schen Versuches vom Stoff abhängt.

Analoga des Lullin'schen Versuches.

Wenn man den Lullin'schen Versuch aufmerksam betrachtet, so findet man, dass die Anordnung an der einen Elektrode in Bezug auf jene der andern (nach der Ausdrucksweise von Paulus [1]) centrisch symmetrisch ist, indem die Anordnung an einer Elektrode aus jener der anderen durch Drehung um 180° hervorgeht. Es liegt also nahe, andere Anordnungen von centrischer Symmetrie aufzusuchen und nachzusehen, ob auch in diesen Fällen von zwei Wegen, welche sich nur durch die ver-

1 Zeichnende Geometrie. Stuttgart. Metzler 1866.

kehrte Ordnung der Elemente unterscheiden, nur der eine gewählt wird. Theils ist dies an sich interessant, theils auch kann man hoffen, durch Variation dem Wesen des Lullin'schen Versuches näher zu kommen.

Indem wir diesen Weg verfolgten, verfielen wir zuerst auf den bekannten, schon von Belli und Faraday[1] angestellten Versuch und dann auf eine ganze Reihe anderer, von welchen wir nachher fanden, dass sie grossentheils schon von Righi[2] angestellt worden waren. Gleichwohl bedauern wir unsere Unkenntniss der Versuche Righi's nicht, da wir durch unsere Versuche auch neue Thatsachen kennen gelernt haben.

Fast bei jeder Elektrodenanordnung von centrischer Symmetrie wird von den beiden gleichen Wegen nur der eine von dem Funken eingeschlagen. Wir wollen vorläufig blos ein einziges Beispiel beschreiben, welches seiner Einfachheit wegen sehr lehrreich ist.

Fig. 2.

In der Figur 2 gehören alle dick ausgezogenen Theile zur positiven, alle dünn ausgezogenen zur negativen Elektrode. Die kleinen Kugeln *ab* sind isolirt durch die grossen Hohlkugeln *AB* hindurchgesteckt und mit denselben concentrisch. Bei den angegebenen Zeichen findet die Entladung einer Flasche immer zwischen *b* und *B* und nie zwischen *a* und *A* statt. Ist das Paar *a*, *A* allein vorhanden, so kommt es nur zu einer Büschel- und nicht zu einer Funkenentladung.

Die natürliche Auffassung, die man von der elektrischen Durchbrechung eines Isolators haben kann, ist folgende. An derjenigen Stelle, an welcher die elektrische Scheidungskraft (das Potentialgefälle parallel der Kraftlinie) am grössten ist, beginnt das Zerreissen des Isolators (durch Elektrolyse oder einen analogen Process). Damit erreicht das Potentialgefälle an anderen Stellen den nöthigen Werth und das Reissen schreitet fort. Obiger Thatsache gegenüber ist nun diese Anschauung ungenügend.

[1] Experimental rechearches. Vol. I. Ser. XIII.
[2] Nuovo Cimento. Ser. II. Tomo. XVI.

Nennen wir die Potentialfunction V, so hat dieselbe in dem kugelschalenförmigen Luftstrom die Laplace'sche Gleichung

$$\frac{d^2 V}{dx^2} + \frac{d^2 V}{dy^2} + \frac{d^2 V}{dz^2} = o$$

zu erfüllen, welche wir mit Rücksicht auf den gegebenen Fall, da V eine Function von r, dem gemeinschaftlichen Kugelmittelpunkt ist, durch

$$\frac{d^2 V}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dV}{dr} = o$$

ersetzen können. Das Integrale der letzteren ist

$$V = \frac{A}{r} + B,$$

worin A und B die Integrationsconstanten sind. Geben wir der Potentialfunction an der einen Elektrode den Werth M, an der andern den Werth N, nennen wir den Radius der kleinen Kugel a, jenen der grossen b, so finden wir für die Potentialfunction in den beiden Kugelschalenräumen

$$V_1 = (M - N) \frac{ab}{b-a} \frac{1}{r} + \frac{Nb - Ma}{b-a}$$

$$V_2 = -(M - N) \frac{ab}{b-a} \frac{1}{r} + \frac{Mb - Na}{b-a}.$$

Für die Gefälle hätten wir nun $\frac{dV_1}{dr} = -\frac{dV_2}{dr}$. Dieselben würden für homologe Punkte der beiden Kugelschalenräume nur durch das Zeichen verschieden sein. Käme es auf die Gefälle allein an, so könnte die obige Thatsache nicht bestehen. Wir müssen hieraus schliessen, dass entweder der Werth $\frac{dV}{dr}$ für die Entladung nicht allein massgebend ist, oder dass in den Systemen Aa, bB an den Grenzflächen die Werthe der Potentialfunction nicht vertauscht werden können, ohne das Gesetz des Verlaufes von V (auch abgesehen vom Zeichen) zu ändern. Beide Folgerungen bieten Schwierigkeiten.

Wir wollen uns mit diesem Beispiel begnügen, obwohl wir aus Righi's Versuchen und aus den unserigen sehr viele ganz analoge Fälle anführen könnten, die uns nicht so leicht erklärbar scheinen, als sie Righi erschienen sind.

Nicht unbemerkt darf bleiben, dass Righi auch eine centrisch symmetrische Elektrodenanordnung $\frac{AB}{BA}$ aus zwei Metallen A und B versucht und gefunden hat, dass die Entladung z. B. immer nur zwischen $+A$ und $-B$, nicht zwischen $-A$ und $+B$ stattfindet. Bewährt sich dieser Fund, so tritt also auch hier die Beziehung der elektrischen Zustände zum Stoff hervor.

Die sogenannte ungleiche Schlagweite der beiden Elektricitäten.

Es ist schon von Faraday[1] und neuerdings wieder von Wiedemann und Rühlmann[2] beobachtet worden, dass unter übrigens gleichen Umständen auf einer Elektrode (bei Ableitung der anderen zur Erde) die zur Entladung nöthige Elektricitätsmenge etwas grösser ist, wenn sie das positive, als wenn sie das negative Zeichen hat. In dem zuvor erwähnten Versuch (Fig. 2) scheint nun auch die Schlagweite zu variiren, je nachdem die innere Kugel positiv oder negativ ist. Wir kamen also naturgemäss auf die im Folgenden beschriebenen Versuche.

Die beiden Belegungen einer Flasche waren durch ein Funkenmikrometer verbunden, die innere Belegung communicirte mit einem Spiegelelektrometer, welches demjenigen ähnlich war, das Gruss und Biermann[3] verwendet haben, und die äussere Belegung war zur Erde abgeleitet. Bei einer gegebenen Distanz der Ausladerkugeln zeigte nun unmittelbar vor der Entladung das Elektrometer regelmässig einen grösseren Ausschlag, wenn die innere Belegung positiv, wie wenn sie negativ war. Die Ausschläge verhielten sich wie 6 : 5, ja zuweilen sogar wie 5 : 4. Es

[1] Experiment. rechearches. §. 1470, 1501.

[2] Pogg. Ann. Bd. 145 S. 235 Die Theorie der Verfasser, in welcher ein ganz ungewöhnlicher Gebrauch vom Potentialbegriff gemacht wird, ist uns unverständlich geblieben.

[3] Sitzb. d. Wiener Akad. Bd. 77.

schien hiernach eine grössere Potentialniveaudifferenz zur Entladung nöthig, wenn die Flasche positiv geladen war.

Der Satz ist so auffallend, dass man sich die Frage stellen muss, was er für einen Sinn hat und ob er überhaupt einen hat.

Denkt man sich eine symmetrische Franklin'sche Tafel mit einem symmetrischen Auslader versehen und die beiden Belegungen zu dem Niveau $+\frac{V}{2}$ und $-\frac{V}{2}$ geladen, so ist hier ohne Zweifel ein Zeichentausch der Ladungen auf A und B ohne Belang. Hebt man aber eine den ganzen Apparat umschliessende Fläche auf $+\frac{V}{2}$ oder $-\frac{V}{2}$, so erhält man auf den Belegungen AB die Niveauwerthe $+V$, o oder o, $-V$. Diesen beiden Fällen entspricht aber nach unserem Experiment eine ungleiche Schlagweite, obgleich sie von dem symmetrischen Fall nur unwesentlich verschieden zu sein scheinen.

Fig. 3.

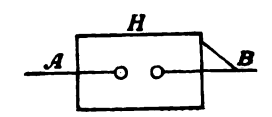
Die Differenzen zwischen dem symmetrischen Fall und den unsymmetrischen Fällen, wie wir kurz sagen wollen, können nur in folgenden Umständen liegen:

1. Im symmetrischen Fall sind die Niveauflächen in Bezug auf die Symmetrieebene der Ausladerkugeln ebenfalls symmetrisch, in den unsymmetrischen Fällen hingegen gibt es bekanntlich eine Niveaufläche, welche um die Kugel mit dem Nullniveau eine Schlinge bildet und eine zweite Schlinge, welche beide Kugeln umfasst, weil die Erde nicht $\pm\frac{V}{2}$, sondern das Niveau Null hat.
2. In den unsymmetrischen Fällen wird das Nullniveau practisch durch Ableitung zur Erde hergestellt, welche Ableitung irgend eine Symmetriestörung einführen könnte.
3. Die symmetrischen und die unsymmetrischen Fälle unterscheiden sich durch das absolute Niveau.

Das Experiment lehrt, dass alle drei Punkte nicht von Belang sind. Wir construirten einen Auslader (Fig. 4). Beide Ausladerkugeln sind isolirt durch eine leitende Hülle H hindurchgesteckt

und die eine *B* kann mit derselben, wie es in der Figur angedeutet ist, in leitende Verbindung gesetzt werden. Verbindet man zuerst *A* mit der inneren Belegung der positiv geladenen Flaschen und leitet *B* zur Erde ab und setzt dann *B* mit der negativen inneren Belegung in Verbindung, während man *A* ableitet, so gibt doch in dem ersten Fall das Elektroskop einen grösseren Ausschlag, obgleich in beiden Fällen die positive Elektricität an den Ausladerkugeln sich in denselben Verhältnissen befindet. Nur das Zeichen der inneren Belegung, nicht die Ausladerform und Ausladerstellung beeinflusst den Elektroskopausschlag.

Fig. 4.



Es wurde ein verschiebbarer Auslader construirt, an welchem bei rascher Annäherung der Ausladerkugeln der bei einer gewissen Distanz überspringende Funke eine Marke machte, die zur Bestimmung der Funkenlänge diente. Bei Bewegung des Ausladers wurde die Verbindung der äusseren Flaschenbelegung mit der Erde unterbrochen. Bei gleichen Elektroskopausschlägen waren nun die Funken der negativ geladenen Flasche länger wie bei positiver Ladung (etwa im Verhältniss 6 : 5). Die Ableitung zur Erde als solche ist also nicht massgebend.

Die Unabhängigkeit der Erscheinung vom absoluten Niveau constatirten wir dadurch, dass wir den ganzen Apparat sammt dem Experimentator in einen isolirten leitenden Kasten einschlossen, welcher selbst beliebig geladen werden konnte. Obwohl eine solche Abhängigkeit von vornherein unwahrscheinlich war, so konnte sie a priori doch nicht ausgeschlossen werden, da ja im Gebiete der Elektricität möglicherweise etwas der absoluten Temperatur Analoges existirt [1].

Entladet man eine Flasche durch eine Funkenstrecke von constanter Grösse und ein Riess'sches Luftthermometer, so erhält man bei positiver Ladung einen grösseren Elektroskopausschlag, aber denselben Thermometerausschlag. Entladet man

[1] Wir können hier auf die vielen schönen Vorlesungsversuche, welche sich mit unserem Apparat ausser den schon von Faraday erwähnten anstellen lassen, nicht eingehen.

durch den verschiebbaren Auslader und das Thermometer bei gleichen Elektroskopausschlägen, so ist bei negativer Ladung die Funkenlänge und die Wärmeentwicklung beträchtlich grösser. Die entwickelte Wärme geht proportional dem Potential der Flaschenladung und bei constanter Flaschenbelegung proportional dem Quadrate der Potentialniveaudifferenz. Das Thermometer zeigt also variable Niveaudifferenzen, wo das Elektroskop constante zeigt und umgekehrt. Das eine der beiden Instrumente muss also unverlässlich sein.

Um die Niveaudifferenzen der inneren und äusseren Flaschenbelegung mit Sicherheit zu erhalten, wurde bei den späteren Versuchen der ausschlagende Theil des Elektroskopes mit einer leitenden Hülle umgeben. Man konnte nun den ausschlagenden Theil mit der inneren, die Hülle mit der äusseren Flaschenbelegung verbinden oder umgekehrt. Hiebei zeigte sich nun bei Einschaltung eines Funkenmikrometers von constanter Funkenstrecke der Ausschlag vor der Entladung immer grösser, wenn der ausschlagende Theil mit der positiven Belegung verbunden war, mochte diese Belegung eine innere oder äussere, eine isolirte oder abgeleitete sein.

In Bezug auf die Flasche war also die vermeintliche ungleiche Schlagweite der beiden Elektricitäten eine Täuschung, welche dadurch hervorgerufen war, dass das Elektroskop bei derselben Niveaudifferenz zwischen Hülle und ausschlagendem Theil grössere Anschläge gibt, wenn letzterer positiv ist. Diese Thatsache ist übrigens für sich bemerkenswerth.

Denken wir uns eine leitende geschlossene Fläche *A*, umgeben von einer zweiten leitenden geschlossenen Fläche *B* und zwischen beiden ein Dielektricum. Geben wir *A* und *B* bestimmte Niveauwerthe, so ist nach der allgemein angenommenen Ansicht bei unveränderter Lage und Form von *A* und *B* der elektrische Druck auf ein Element von *A* durch die Niveaudifferenz von *A* und *B* bestimmt. Dieser Druck könnte sich also nicht ändern, wenn die Niveauwerthe von *A* und *B* vertauscht werden. Gleichwohl zeigen unsere Experimente das Gegentheil. Man kann die Erscheinung dadurch zu erklären suchen, dass man bei derselben Niveaudifferenz zwischen *A* und *B* an *A* ein grösseres Potentialgefälle annimmt, wenn es den positiven Niveauwerth hat. Letz-

teres deutet wieder darauf, dass bei einer gewissen Grösse der Niveaudifferenz das Dielektricum aufhört ein vollkommener Isolator zu sein und elektrische Strömungen beginnen, welche den normalen Verlauf der Niveauflächen stören und zwar (analog den elektrolytischen Vorgängen) an beiden Polen in verschiedener Weise.

Denken wir uns A und B auf ein rechtwinkliges Coordinatensystem bezogen, so können wir den Verlauf der Potentialfunction durch $C+V=f(x,y,z)$ ausdrücken, wobei C eine willkürliche Constante ist, weil es auf den absoluten Niveauwerth nicht ankommt. Bei Vertauschung der Niveauwerthe auf A und B würden wir nach der herrschenden Ansicht erhalten $C-V=f(x,y,z)$. Diese einfache Umkehrung kann aber practisch nicht hergestellt werden oder scheint sich wenigstens (weil sie in Bezug auf die Entladungsvorgänge nicht gleichwerthig ist) nicht halten zu können.

Die Asymmetrie der Niveauflächen zwischen den beiden Elektroden.

Im Anschlusse an die beschriebenen, von Mach und Doubrava gemeinschaftlich angestellten Versuche hat Doubrava noch allein eine Versuchsreihe ausgeführt, deren Ergebnisse folgende waren.

Wenn die Elektroden der Holtz'schen Maschine, an welcher sich die inneren Belegungen von zwei grossen Flaschen befinden, durch eine Wasserröhre von 6·8 M. Länge und 3 Mm. Weite verbunden waren, so zeigte die Röhre in der Mitte, wo sie unterbrochen war, beim Gang der Maschine immer eine negative Ladung. Dieselbe konnte an einem durch einen abgeleiteten Schirm geschützten Elektroskop nachgewiesen werden.

Wurden 26 Wasserröhren von der Gesammtlänge von 8 M. (Weite 2 Mm.) angewendet, so konnte man den Punkt, der dem Nullniveau entsprach, aufsuchen. Derselbe lag stets der positiven Elektrode beträchtlich näher und wurde beim Polwechsel der Maschine um etwa einen Meter verschoben.

Eine Metallplatte in die Mitte zwischen zwei spitze Elektroden (Nähnadeln) gestellt und sammt den Elektroden in Terpentinöl getaucht, zeigte nur unregelmässige kleine Schwankungen der Ladung; sie war neutral. In Olivenöl hingegen (welches den

Lullin'schen Versuch umkehrte) war die Platte stets positiv geladen.

Es wurde ein Elektroskop, ähnlich demjenigen, welches zu den früheren Versuchen diente, in eine leitende Hülle eingeschlossen und dieselbe einmal mit Terpentinöl, dann mit Olivenöl gefüllt, so dass der ausschlagende Theil ganz in diese Flüssigkeit eingetaucht war. Nun brachte man die Hülle und den ausschlagenden Theil auf eine gewisse Niveaudifferenz, wobei der ausschlagende Theil abwechselnd positiv und negativ war. Für Terpentinöl trat mit dem Zeichenwechsel keine Änderung des Ausschlages ein. In Olivenöl aber standen bei positiver und negativer Ladung des ausschlagenden Theiles die Ausschläge im Verhältniss 3 : 4.

Sämmtliche in diesem Abschnitte erwähnte Erscheinungen lassen sich in einen Ausdruck zusammenfassen, wenn man sagt, dass das Niveau, welches den Mittelwerth zwischen den beiden Elektroden darstellt, in Wasser gegen die positive, in Olivenöl gegen die negative Elektrode verschoben wird, statt denjenigen Platz einnehmen, den es nach der Theorie in einem vollkommenen Isolator einzunehmen sollte. Die Ursache dieser Verschiebung bleibt noch zu ermitteln, doch zeigt sich auch hier der Einfluss des Stoffes.

Um den raschen Fortschritten der medicinischen Wissenschaften und dem grossen ärztlichen Lese-Publicum Rechnung zu tragen, hat die mathem.-naturwissenschaftliche Classe der kais. Akademie der Wissenschaften beschlossen, vom Jahrgange 1872 an die in ihren Sitzungsberichten veröffentlichten Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin in eine besondere Abtheilung zu vereinigen und von dieser eine erhöhte Auflage in den Buchhandel zu bringen.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe werden daher vom Jahre 1872 (Band LXV) an in folgenden **drei** gesonderten **Abtheilungen** erscheinen, welche auch einzeln bezogen werden können:

I. Abtheilung: Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Botanik, Zoologie, Geologie und Paläontologie.

II. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

III. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin.

Von der I. und II. Abtheilung werden jährlich 5—7 und von der III. Abtheilung 3—4 Hefte erscheinen.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Abhandlungen und das Verzeichniss der eingelangten Druckschriften voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, Postgasse 6) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird wie bisher, 8 Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr.

251

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXX. BAND. III. HEFT.

Jahrgang 1879. — October.

(Mit 5 Tafeln und 13 Holzschnitten.)

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1880.

INHALT

des 3. Heftes (October 1879) des LXXX. Bandes, II. Abth. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Preis des ganzen Heftes: 3 fl. = 6 RMk.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXX. Band.

ZWEITE ABTHEILUNG.

8.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

XIX. SITZUNG VOM 9. OCTOBER 1879.

Herr Hofrath Freih. v. Burg führt als nunmehriger Vicepräsident der Akademie den Vorsitz und begrüsst die Mitglieder der Classe bei ihrem Wiederzusammentritte nach den akademischen Ferien und speciell die neueingetretenen wirklichen Mitglieder Prof. Dr. A. Lieben und Prof. Dr. L. Barth Ritter v. Barthenau.

Bei Eröffnung der Sitzung gedenkt der Vicepräsident des Verlustes, welchen die Akademie und speciell diese Classe durch den am 29. September d. J. erfolgten Tod ihres wirklichen Mitgliedes des Herrn Hofrathes und emerit. Directors Dr. Eduard Fenzl in Wien erlitten hat.

Die Mitglieder geben ihr Beileid durch Erheben von den Sitzen kund.

Ferner gibt der Vicepräsident Nachricht von dem am 15. Juli d. J. erfolgten Ableben des correspondirenden Mitgliedes im Auslande des kaiserl. russ. wirklichen Staatsrathes und Directors Herrn Dr. Joh. Friedrich v. Brandt in St. Petersburg.

Die Mitglieder erheben sich gleichfalls zum Zeichen des Beileides von ihren Sitzen.

Der Secretär legt folgende Dankschreiben vor:

Von Herrn Prof. Dr. Sigmund Exner in Wien für seine Wahl zum inländischen correspondirenden Mitgliede.

Von Herrn Charles Hermite in Paris für seine Wahl zum correspondirenden Mitgliede im Auslande.

Das w. M. Herr Dr. L. J. Fitzinger dankt für die ihm zur Vornahme einer wissenschaftlichen Excursion behufs Erhebungen über das Vorkommen einer bis jetzt nur höchst unvollständig bekannt gewordenen Krötenart und eines angeblich blinden Fisches bewilligte Subvention.

Die Directionen des k. k. Staatsgymnasiums in Hernals (Wien) und der k. k. Lehrerinen-Bildungsanstalt in Prag danken für die diesen Anstalten bewilligten akademischen Publicationen.

Das k. und k. Ministerium des Äussern übermittelt mit Note vom 2. September einen Bericht des k. und k. Consuls Herrn F. Micksche in Canea über ein in der Nacht vom 9. auf den 10. August d. J. dortselbst stattgefundenes Erdbeben.

Das k. k. Ministerium des Innern übermittelt die von der niederösterreichischen Statthalterei eingesendeten graphischen Darstellungen über die Eisverhältnisse der Donau und des Marchflusses im Winter 1878—79.

Die Direction des k. k. militär-geographischen Institutes übermittelt zwölf Blätter Fortsetzungen der Specialkarte der österr.-ungar. Monarchie (1 : 75000).

Herr Hofrath und Director der k. k. Familien-Fideicommiss-Bibliothek M. A. Becker übersendet die Fortsetzung des als Manuskript gedruckten Kataloges der vereinten kaiserlichen Familien- und Privatbibliothek (Band II., Abtheilung 2).

Das Organisations-Comité für das am 23. Juni 1878 zu Ehren des Herrn Prof. Dr. Theodor Schwann in Lüttich veranstaltete vierzigjährige Professors-Jubiläum widmet der Akademie, welcher der Jubilar als ausländisches correspondirendes Mitglied angehört, ein Exemplar der zu diesem feierlichen Anlasse publicirten Denkschrift.

Das c. M. Herr Dr. J. Barrande in Prag übersendet einen weiteren Band (Vol. V, 1ère Partie, Text und Taf. 1—153) seines mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften herausgegebenen grossen Werkes: „Système silurien du centre de la Bohême“ und zugleich den fünften Band der im Auszuge erscheinenden Ausgabe dieses Werkes, enthaltend die „Brachiopoden“.

Der Secretär legt ein für die akademische Bibliothek bestimmtes Druckwerk des Herrn Dr. Charles Pickering in Boston, U. S. A. vor, welches betitelt ist: „Chronological History of Plants“.

Herr Ministerialrath Gustav Ritter v. Wex, Oberbauleiter der Donau-Regulirungs-Commission in Wien, übersendet einige Abdrücke seiner soeben erschienenen zweiten Abhandlung mit

graphischen Darstellungen: „Über die Wasserabnahme in den Quellen, Flüssen und Strömen bei gleichzeitiger Steigerung der Hochwässer in den Culturländern.“

Das c. M. Herr Prof. Dr. Constantin Freiherr von Ettingshausen, derzeit in London, sendet eine vorläufige Mittheilung über die von Herrn Prof. O. Heer in seiner soeben erschienenen Schrift „Über die Aufgaben der Phyto-Paläontologie“ die Resultate phylogenetischer Forschungen als „vorgefasste Meinung“ bezeichnete Behauptung.

Das c. M. Herr Prof. E. Mach in Prag übersendet eine gemeinschaftlich mit Herrn J. Simonides ausgeführte Arbeit: „Weitere Untersuchung der Funkenwellen.“

Das c. M. Herr Prof. E. Weyr übersendet eine Abhandlung des Herrn Adolf Ameseder, ord. Hörers an der technischen Hochschule in Wien: „Über rationale ebene Curven dritter und vierter Ordnung.“

Herr Prof. Dr. V. Graber in Czernowitz übersendet eine Arbeit aus dem zoologischen Institute der dortigen Universität: „Über die Entwickelung des Rückengefässes und speciell der Musculatur bei Chironomus und einigen anderen Insecten“, von Herrn stud. phil. Anton Jaworowski.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Bestimmung der Polhöhe auf dem Observatorium der k. k. technischen Hochschule in Wien“, von Herrn Prof. Dr. W. Tinter an der technischen Hochschule in Wien.
2. „Studien über ebene Rotationskegelschnitte, deren Parameter von gleicher Grösse sind“, von Herrn Joh. Rotter, Lehrer an der Staatsgewerbeschule in Krakau.

Ferner legt der Secretär ein von dem absolvirten Techniker Herrn Josef Taschek, d. Z. in Budweis, unter dem 4. August l. J. eingesendetes versiegeltes Schreiben mit dem Ansuchen des Einsenders um Wahrung seiner Priorität vor.

Das w. M. Herr Director E. Weiss bespricht die Entdeckung zweier Kometen, welche in der letzten Hälfte des Monates August rasch nach einander aufgefunden wurden.

Den ersten dieser Kometen entdeckte in der Nacht vom 21. August Herr Alois Palisa, ehemals Eleve der hiesigen Stern-

warte, in Pola und meldete dies der kais. Akademie durch nachfolgendes Telegramm:

„Komet Alois Palisa 21. August 10 Uhr 26 Min. mittl. Polaer Zeit in AR 10^h2^m Pold. 40°54′: tägliche Bewegung $+6{\cdot}3^m$ $+3'$ rund, klein aber hell.“

Der zweite Kometenfund gelang drei Tage später in der Nacht vom 24. August dem Assistenten der Sternwarte in Strassburg Herrn Dr. E. Hartwig, welcher diesen Fund ebenfalls sofort der kais. Akademie telegraphisch meldete.

Das w. M. Herr Prof. v. Barth überreicht eine in seinem Institute von den Herren Dr. H. Weidel und G. L. Ciamician ausgeführte Untersuchung, betitelt: „Studien über die Verbindungen aus dem animalischen Theer. II. Die nichtbasischen Bestandtheile.“

Herr Professor Dr. Edmund Reitlinger überreicht in seinem und seines Mitarbeiters, des Herrn Dr. Alfred v. Urbanitzky, Namen eine Abhandlung: „Über die Erscheinungen in Geissler'schen Röhren unter äusserer Einwirkung.“ I. Abtheilung.

Herr S. Kantor, d. Z. in Wien, spricht über eine Gattung von Configurationen in der Ebene und im Raume.

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Académie royale des sciences, des lettres et des beaux-arts de Belgique: Bulletin. 48e année, 2e série, tome XLVII, Nr. 6; tome XLVIII, Nr. 7. Bruxelles, 1879; 8°.

— de médecine: Bulletin: 43e année. 2me série. Tome VIII. Nrs. 28—39. Paris, 1879; 8°.

Academy, the American of arts and sciences: Proceedings. N. S. Vol. VI. Whole series. Vol. XIV from May 1878 to May 1879. Boston, 1879; 8°.

— the royal Irish: Proceedings. Vol. I., Ser. 2. Nr. 13. April, 1879. Dublin; 8°. Vol. III. Ser. 2. Nr. 3. July 1879. Dublin; 8°.

— — Transactions. Vol. XVI. Science. January, April and June 1879. Dublin; 4°.

Akademie der Wissenschaften k. b. zu München: Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Classe. 1879. Heft 2. München; 8°.

— — königl. Preussische zu Berlin: Monatsbericht. Mai und Juni 1879. Berlin, 1879; 8°.

Archiv der Mathematik u. Physik LXIII. Bd., 4. Heft. Leipzig, 1879; 8⁰. — LXIV. Band, 1. u. 2. Heft. Leipzig, 1879; 8⁰.

Astronomische Nachrichten. Band 95; 12—24. Nr. 2268—2280. Kiel, 1879; 4⁰.

Barande Joachim: Système silurien du centre de la Bohême. I[re] Partie: Recherches paléontologiques. Vol. V. Classe des Mollusques. Ordre des Brachiopodes. Trois chapitres de texte et Planches. Planches 1— à 153. Prague, Paris 1879; fol. Brachiopodes. Etudes locales. Prague & Paris, 1879; 8⁰.

Bibliothèque universelle: Archives des sciences physiques et naturelles.. III[e] Période, tome premier. Nr. 6. 15 Juin 1879. Tome II, Nr. 7 u. 8. 15 Juillet et 15 Août 1879. Genève, Lausanne, Paris, 1879; 8⁰.

Chemiker-Zeitung: Central-Organ. III. Jahrgang, Nr. 23, 29 bis 40. Cöthen, 1879; 4⁰.

Comptes rendus des Séances de l'Académie des sciences. Tome LXXXIX. Nrs. 1—12. Paris, 1879; 4⁰.

Familien- und Privat-Bibliothek Sr. Majéstät des Kaisers: Die Sammlungen. II. Bandes 2. Abtheilung. Wien, 1879; folio.

Gesellschaft, deutsche chemische: Berichte. XII. Jahrgang. Nr. 11, 12 & 13. Berlin, 1879; 8⁰.

— astronomische: Vierteljahrsschrift. XIV. Jahrgang 3. Heft. Leipzig, 1879; 8⁰.

— k. k. der Ärzte: Medizinische Jahrbücher. Jahrgang 1879. 2. Heft. Wien; 8⁰.

— Naturforschende in Danzig: Schriften. N. F. IV. Bandes, 3. Heft. Danzig, 1878; 8⁰.

Gewerbe-Verein, nied.-österr.: Wochenschrift. XL. Jahrgang. Nr. 29—40. Wien, 1879; 4⁰.

Ingenieur- und Architekten - Verein, österr.: Wochenschrift. IV. Jahrgang, Nr. 29—40. Wien, 1879; 4⁰.

— — Zeitschrift. XXXI. Jahrgang. 6. u. 7., 8. u. 9. Heft. Wien, 1879; 4⁰.

Institut, national génevois: Mémoires. Tome quatorzième. 1878 bis 1879. Genève, 1879; 4⁰.

Institution, Royal of Great-Britain: Proceedings. Vol. VIII. Parts V & VI. Nrs. 68 & 69. London; 1878; 8⁰. — List of

the Members, Officers and Professors; with the Report of the Visitors etc. in 1877. London, 1878; 8°.

Jahrbuch über die Fortschritte der Mathematik. IX. Band. Jahrgang 1877. Heft 1. Berlin, 1879; 8°.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie: Register zu den Berichten für 1867—1876. 2. Heft. Sachregister. Abfälle — Magensaft. Giessen, 1879; 8°.

Journal für praktische Chemie, von Hermann Kolbe. N. F. Band XX, 1.—4. Heft. 1879. Nr. 11, 12, 13, 14. Leipzig; 8°.

Journal, American of Mathematics pure and applied. Vol. II, Nr. 2. Baltimore, 1879; 4°.

Militär-Comité, k. k. technisches und administratives: Mittheilungen über Gegenstände des Artillerie- und Genie-Wesens. Jahrgang 1879. 6., 7. u. 8. Heft. Wien, 1879; 8°.

Mittheilungen aus Justus Perthes' geographischer Anstalt von Dr. A. Petermann. XXV. Band, 1879. 7., 8. u. 9. — Ergänzungsheft Nr. 58. Gotha; 4°.

Moniteur scientifique du D[teur] Quesneville. Journal mensuel. 23[e] Année. 3[e] Série. Tome IX, Livraison. 452—454. Août —Octobre 1879. Paris; 4°.

Musée Teyler: Archives. Vol. IV. Fascicules 2.—4. Vol. V. 1[re] partie. Haarlem, Paris Leipsic, 1878; 4°.

Museum of Comparative Zoology at Harvard College: Bulletin. Vol. V. Nrs. 11—14. Cambridge. June, 1879; 8°.

Nature. Vol. XX. Nrs. 507—510, 512—518. London, 1879; 4°.

Pickering, Charles M. D.: Chronological History of Plants. Boston, 1879; 4°.

Reichsforstverein. österr.: Österr. Monatschrift für Forstwesen. XIX. Band. Jahrg. 1879. August-, September- bis October-Heft. Wien; 8°. — Forstrath Leopold Grabner und sein Wiener Denkmal. Wien, 1879; 8°.

Repertorium für Experimental-Physik, herausgegeben von Dr. Ph. Carl. XV. Band, 6. u. 7., 8. u. 9. Heft. München, 1879; 8°.

„Revue politique et littéraire“ et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger“. IX[e] année, 2[e] série. Nrs. 3—14. Paris, 1879; 4°.

Schwann, Theodor: Manifestation célébrée à Liège le 23 Juin 1878 pour fêter le 40e anniversaire de son professorat. Düsseldorf, 1879; 4⁰.

Società italiana di Antropologia, Etnologia e Psicologia comparata: Archivio. Vol. IX. Fascicolo 2⁰. Firenze, 1879; 8⁰.

Société Belge de Microscopie: Bulletin. 4e année. Procès — verbaux; Séance du 31. Mai 1878. Bruxelles, 1878; 8⁰. — 5e année. Nrs. 9, 10 & 11. Bruxelles, 1879; 8⁰.

— de Médecine et de Chirurgie de Bordeaux: Mémoires et Bulletins. 1er et 2e Fascicules. 1878. Paris, Bordeaux; 8⁰.

— Gèologique de France. Bulletin. 3e série, t. VI. 1878. Nr. 6. Tome VII. 1879. Nr. 3. Paris, 1878—79; 8⁰.

— hollandaise des Sciences à Harlem: Archives Néerlandaises. Tome XIII. Livraisons 4 & 5. Harlem, Paris, Leipsic 1878; 8⁰. — Natuurkundige Verhandelingen. 3e série, tome III. Harlem, 1878; 4⁰.

— des Ingenieurs civils: Mémoires et compte rendu des travaux. 31e année, 3e série, 6e cahier. Paris, 1878; 8⁰. — 32 année, 3e série 1e, 2e & 3e Cahier. Paris, 1879; 8⁰.

Society, the Royal geographical: Proceedings and monthly Record of geography. Vol.I. Nrs. 8 & 9. London, 1879; 8⁰.

Verein, militär-wissenschaftlicher, in Wien: Organ. XIX. Band, 1. u. 2. Heft. Wien, 1879; 8⁰.

— Naturwissenschaftlicher von Hamburg—Altona. Verhandlungen im Jahre 1878. N. F. III. Hamburg, 1879; 8⁰.

— — der Rheinpfalz, „Pollichia“. XXXIII. Jahresbericht. Dürkheim a. d. Haardt, 1875; 8⁰. — XXIV. & XXV. Jahresbericht. Dürkhéim a. d. Haardt, 1877; 8⁰.

— physikalischer zu Frankfurt a/M.: Jahresbericht für das Rechnungsjahr 1877—78. Frankfurt a/M. 1879; 8⁰,

Vierteljahresschrift, österreichische, für wissenschaftliche Veterinärkunde. LI. Band, 2. Heft. (Jahrgang 1879, II.) Wien, 1879; 8⁰.

Wiener medizinische Wochenschrift. XXIX. Jahrgang. Nr. 29 bis 40. Wien, 1879; 4⁰.

Über einige Derivate des Dimethylhydrochinons.

Von **K. Kariof.**

Im LXXVI. Bande, II. Abtheilung der Sitzber. der k. Akademie hat Herr Professor J. Habermann einige Derivate des Dimethylhydrochinons beschrieben. Über seine Aufforderung habe ich diese Arbeit fortgesetzt und bin nun heute in der Lage, jene Mittheilungen durch Folgendes zu ergänzen.

Dimethylhydrochinondisulfosäure.

Dimethylhydrochinon löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in concentrirter Schwefelsäure und fällt beim Verdünnen der Lösung mit Wasser unverändert heraus. Erwärmt man hingegen die schwefelsaure Lösung im Ölbade einige Zeit auf 120—125°C., so färbt sie sich dunkelbraun, und verdünnt man hierauf nach dem Erkalten mit Wasser, so findet keine Ausscheidung statt. Die Lösung enthält jetzt, wie ich gleich bemerken will, neben einem Überschusse von Schwefelsäure Dimethylhydrochinondisulfosäure. Zur Gewinnung dieser Verbindung verfährt man am besten in der Art, dass man Dimethylhydrochinon in kleinen Antheilen in einem Überschusse von concentrirter Schwefelsäure löst, die Lösung bei allmählig gesteigerter Temperatur auf höchstens 125° erwärmt, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, die verdünnte wässerige Lösung bei Siedhitze in einer geräumigen Porcellanschale mit aufgeschlämmtem Baryumcarbonat neutralisirt, vom schwefelsauren Baryt durch Filtration trennt und das Filtrat auf dem Wasserbade stark einengt. Aus der eingeengten Flüssigkeit fällt man das Baryumsalz der neuen Säure durch eine reichliche Menge von hochgradigem Alkohol. Hierbei entsteht ein flockiger, voluminöser Niederschlag, den man auf einem Leinwandfilter sammelt, mit Alkohol wäscht, zwischen Leinwand und Papier presst, und durch wiederholtes Auflösen in möglichst wenig heissem Wasser und Fällen mit starkem Alkohol reinigt.

Der dimethylhydrochinondisulfosaure Baryt stellt einen amorphen, im trockenen Zustande schwach gelblich-weissen Körper dar, der sich im Wasser leicht löst, in starkem Alkohol hingegen unlöslich ist. Es gelang nicht die Verbindung krystallinisch zu erhalten.

Die Verbindung lässt sich bei 100° C. im Vacuum leicht trocknen, und die Analyse des so getrockneten Salzes ergab die folgenden Zahlenwerthe.

I. 0·3009 Gr. Substanz gaben 0·1654 Gr. Baryumsulfat,
II. 0·1853 „ „ „ 0·1014 „ „
III. 0·4093 „ „ „ 0·4366 „ „

$C_6H_2(CH_3)_2O_2(SO_3)_2Ba$		Gefunden		
		I	II.	III
S	14·78	—	—	14·64
Ba	31·64	32·31	32·17	—

Zu dem Vorstehenden kann noch bemerkt werden, dass die wässerige Lösung des Barytsalzes sehr hübsch fluorescirt, sie erscheint im auffallenden Lichte violett, im durchgehenden schwach weingelb. Diese Fluorescenz wird beim wiederholten Reinigen schwächer, verliert sich indessen nie vollständig und es ist wahrscheinlich, dass sie durch eine kleine Menge eines bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure sich bildenden secundären Productes bedingt ist, welches dem Barytsalze hartnäckig anhaftet.

Dimethylhydrochinondisulfosaures Kali. Diesen Körper erhält man durch doppelte Umsetzung einer gewogenen Menge der Barytverbindung durch die stöchiometrische Menge von neutralem Kaliumsulfat in wässeriger Lösung. Aus der durch Filtration vom schwefelsauren Baryt getrennten, durch Abdampfen auf dem Wasserbade hinlänglich concentrirten Flüssigkeit scheidet sich das Kalisalz in Krystallen aus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, bildet es grosse, völlig farblose, tafelförmige Krystalle, welche sich leicht in Wasser, nicht aber in Alkohol lösen. Die wässerige Lösung des Salzes wird durch Eisenchlorid tief violettblau gefärbt. Die bei 100° im Vacuum getrocknete Substanz gab bei der Analyse die folgenden Werthe:

I. 0·3647 Gr. Substanz gaben 0·3375 Gr. Kohlensäure und 0·0706 Gr. Wasser,

II. 0·1797 Gr. Substanz gaben 0·0837 Gr. Kaliumsulfat,

III. 0·2138 „ „ „ 0·1000 „ „

IV. 0·1214 „ „ „ 0·1507 „ Baryumsulfat.

Theorie		Versuch I	II	III	IV
C_8 . . 96	25·65	25·24	—	—	—
H_8 . . 8	2·14	2·15	—	—	—
S_2 . . 64	17·10	—	—	—	17·03
K_2 . . 78·2	20·90	—	20·86	20·99	—
O_8 . 128	34·21	—	—	—	—
374·2	100·00				

Dimethylhydrochinondisulfosaures Ammon. In gleicher Weise wie das Kalisalz wird mit schwefelsaurem Ammoniak das Ammonsalz erhalten. Nach dem wiederholten Umkrystallisiren aus wässeriger Lösung bildet es grosse, ganz farblose, im Wasser leicht lösliche Prismen, welche in Alkohol unlöslich sind. Eisenchlorid färbt die Lösung des Salzes, wie die der Kaliverbindung.

Die Analyse ergab Folgendes:

0·2580 Gr. der bei 100° im Vacuum getrockneten Substanz lieferten 19·6 CC. Stickstoff bei 21° C. Temperatur und 742 Mm. Barometerstand.

Daraus berechnet sich:

	Theorie	Versuch
N	8·43	8·42%.

Dimethylhydrochinondisulfosaures Zinkoxyd. Man erhält diesen Körper am besten durch Absättigen der freien Säure mit Zinkcarbonat bei Kochhitze in wässeriger Lösung.

Die vom kohlensauren Zinkoxyd durch Filtration getrennte Lösung des Salzes erstarrt bei hinlänglicher Concentration auf dem Wasserbade zu einem Krystallbrei. Aus Wasser umkrystallisirt bildet es verfilzte, seidenglänzende Nadeln, welche sich im Wasser, nicht aber in starkem Weingeist lösen. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer.

Für die Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet.

I. 0·1550 Gr. Substanz gaben 0·0341 Gr. Zinkoxyd,

II. 0·2110 „ „ „ 0·2723 „ Baryumsulfat.

Diesen Daten entspricht:

Theorie	Versuch I	Versuch II
Zn....18·00%	17·65	—
S.....17·73	—	17·72.

Ausser den angeführten Salzen wurden noch das Silber- und Bleisalz dargestellt, doch nicht analysirt. Das erstere, durch Absättigen der freien Säure mit Silberoxyd erhalten, bildet kleine, farblose im Wasser leicht lösliche Krystalle, die sich am Lichte rasch schwärzen. Beim Kochen der wässerigen Lösung zersetzt sich das Salz. Das Bleisalz repräsentirt ein farbloses, amorphes Pulver, welches in Wasser schwer, in Alkohol unlöslich ist.

Dimethylhydrochinondisulfosäure wird durch Zersetzen des Barytsalzes mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure erhalten. Trennt man den schwefelsauren Baryt durch Filtration, so scheidet sich nach hinlänglicher Concentration des Filtrats auf dem Wasserbade die Säure nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure krystallinisch ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wenig Wasser bildet sie farblose Krystallnadeln, welche sich im Wasser und Alkohol leicht lösen, in Äther aber so gut wie unlöslich sind. Beim Liegen an der Luft zerfliessen die Krystalle schon nach kurzer Zeit. Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° im Vacuum getrocknet. 0·2086 Gr. Substanz gaben 0·2462 Gr. Kohlensäure und 0·0756 Gr. Wasser.

Daraus berechnet sich:

	Theorie		Versuch
C_8....	96	32·21	32·15
H_{10}...	10	3·36	4·02
S_2....	64	21·48	—
O_8....	128	42·95	—
	298	100·00.	

Diamidodimethylhydrochinon. Diese Verbindung habe ich als chlorwasserstoffsaures Salz untersucht. Man erhält sie, wenn man Dinitrodimethylhydrochinon in Eisessig-Lösung bei

etwa 40° mit Zinn und Salzsäure behandelt. Die Flüssigkeit wird sehr schnell völlig farblos. Gleichwohl sind zur völligen Überführung in die Diamidoverbindung mehrere Tage erforderlich. Es bilden sich Anfangs eine Reihe intermediärer Producte, deren Isolirung allem Anscheine nach nicht leicht gelingt, so dass ich das Studium derselben wegen Mangel an Material einstweilen unterlassen musste. Nach etwa 8 Tagen ist die Umwandlung der Nitro- in die Amidoverbindung beendigt und man erhält die letztere nach der Abscheidung des Zinns mit Schwefelwasserstoff, wenn man das vom Schwefelzinn getrennte Filtrat auf ein kleines Volumen einengt, als salzsaures Salz in farblosen Krystallen, welche man durch Umkrystallisiren aus möglichst wenig Wasser reinigt. Das salzsaure Diamidodimethylhydrochinon krystallisirt in 4—5 Cm. langen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln, welche bei 169° C. schmelzen und beim Schmelzen zum Theil in kleinen verfilzten Nädelchen sublimiren. Beim stärkeren Erhitzen entweicht Salzsäure. Trocknet man die salzsaure Verbindung andauernd bei 100°, so enthält der Rückstand ein Molecül Chlorwasserstoffsäure, ein Umstand, der die Möglichkeit nahe legt, dass ich es hier nicht mit der Diamidoverbindung zu thun hatte. Mangel an Material macht es mir, wie gesagt, unmöglich, den Gegenstand im Augenblicke weiter zu verfolgen. Die salzsaure Verbindung ist in Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig leicht löslich.

I. 0·1899 Gr. der bei 100° im Vacuum getrockneten Substanz lieferten 24·5 Cc. Stickstoff bei 23° C. Temperatur und 738 Mm. Barometerstand.

II. 0·2165 Gr. Substanz gaben 0·1518 Gr. Chlorsilber. Das entspricht in Percenten:

N...14·07, Cl...17·34.

Mit Rücksicht auf die Muttersubstanz, das Dinitrodimethylhydrochinon, glaube ich den analytischen Daten durch die Formel $C_6H_2 \begin{cases} (OCH_3)_2 \\ NH_3Cl \\ NH_2 \end{cases}$ vorderhand Ausdruck geben zu sollen. Diese Formel verlangt N..13·69% und Cl..17·36%.

Brünn, Laboratorium des Prof. Habermann.

Über ebene rationale Curven vierter Ordnung.

Von **Carl Bobek,**

ord. Hörer am Polytechnikum zu Prag.

(Mit 3 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1879.)

Die Construction der ebenen rationalen Curven vierter Ordnung als Ort der Schnittpunkte zweier projectivischer Kegelschnittsbüschel, welche drei gemeinschaftliche Grundpunkte besitzen, führt zu einer Verwandtschaft zwischen Punkten und Geraden in der Ebene, welche J. Steiner in den „systematischen Entwicklungen" durch Betrachtung räumlicher Gebilde aufstellt. Es ergibt sich mit Hilfe derselben in einfacher Weise die Construction der rationalen Curven vierter Ordnung aus gegebenen Punkten, die Bestimmung der Tangente in jedem Punkte und der Doppeltangenten derselben. Es zeigt sich, dass die Curven als Enveloppen bestimmter Kegelschnitte eines Netzes auftreten, wodurch der bekannte Satz für die Lemniscate auf Seite 25 sich als eine Specialität ergibt. Man gelangt auf rein geometrischem Wege (unter 3) dazu, dass die Lemniscate die Kreispunkte der Ebene zu Doppel- und Wendepunkten besitzt, dass die Curven vierter Ordnung, dritter Classe, mit drei reellen Spitzen collineare Bilder einer dreispitzigen Hypocycloïde sind, während die Curven vierter Ordnung, dritter Classe, mit einer reellen und zwei imaginären Spitzen als einer einspitzigen Epicycloïde collinear entsprechend aufgefasst werden können (sub 4).

Gelegentlich der Untersuchung der Anzahl reel vorhandener Doppeltangenten zeigte sich, dass die Curven vierter Ordnung, welche keine reellen Doppeltangenten besitzen, jede Gerade ihrer Ebenen in wenigstens zwei reellen Punkten schneiden müssen.

Als Anhang wurde eine Zusammenstellung der rationalen Curven vierter Ordnung zugefügt. Die einzelnen daselbst an-

geführten Gattungen können durch Collineation in einander nicht überführt werden.

Im zweiten Abschnitte findet sich auch die Lösung der Aufgabe:

Kegelschnitte zu construiren, welche eine reelle, zwei imaginäre Tangenten besitzen und einen gegebenen Kegelschnitt doppelt berühren.

1.

Die Schnittpunkte zweier projectivischer Kegelschnittsbüschel, welche drei Grundpunkte gemeinschaftlich haben, erfüllen eine Curve vierter Ordnung, die in den drei gemeinschaftlichen Grundpunkten der Büschel Doppelpunkte besitzt.

Zur Construction des vierten gemeinschaftlichen Punktes zweier Kegelschnitte, welche die drei Punkte a b c Fig. 1 gemeinschaftlich haben, soll folgendes vom Herrn Prof. Küpper angegebene Verfahren benützt werden. In den beiden Kegelschnitten gemeinschaftlichen Punkten a und b construire man die Tangenten, welche sich in t_1 beziehungsweise t_2, den Polen von $\overline{ab}$ in Bezug auf die einzelnen Kegelschnitte, schneiden. Die Gerade $\overline{t_1 t_2}$ schneide die Geraden $\overline{ac}$ und $\overline{bc}$ in 1 und 2, so ist der Schnittpunkt x von $\overline{a2}$ und $\overline{b1}$ der vierte Punkt, den die beiden Kegelschnitte noch gemeinschaftlich haben müssen.

Schneiden $\overline{t_1 t_2}$ und $\overline{cx}$ die Gerade $\overline{ab}$ in η und y, während ihr eigener Schnittpunkt α ist; so ist das Dreieck $\alpha\eta y$ beiden Kegelschnitten conjungirt. Hieraus ergibt sich die Construction des Punktes x, im Falle dass a und b imaginär d. h. Doppelpunkte einer bestimmten elliptischen Involution werden.

Seien nun $abcm$ und $abcn$ Fig. 2 die vier reellen Grundpunkte zweier projectivischer Kegelschnittsbüschel B_1 und B_2, welche durch die Tangentenbüschel in den Grundpunkten a beziehungsweise b aufeinander projectivisch bezogen sind. Die Diagonalen T_1 und T_2 der Vierecke $abcm$ und $abcn$, welche der Seite $\overline{ab}$ gegenüberliegen, enthalten die Schnittpunkte der Tangenten der Kegelschnitte des Büschels B_1 respective B_2 in den Punkten a und b. Entspricht nun dem Kegelschnitte von B_1, der t_1 zum Pol von $\overline{ab}$ hat, der Kegelschnitt des Büschels B_2, der t_2 zum Pol von

$\overline{ab}$ hat, so kann ihr vierter Schnittpunkt x, der gleichzeitig ein Punkt der Curve ist, die als Ort der Schnittpunkte aller Kegelschnitte des Büschels auftritt, nach Obigem construirt werden. Trifft $\overline{t_1 t_2}$ die Geraden $\overline{bc}$ und $\overline{ac}$ in ξ und ξ', so liefern die Strahlen $\overline{a\xi}$ und $\overline{b\xi'}$ den Punkt x als ihren Schnittpunkt. Lassen wir nun die Kegelschnitte die Büschel B_1 und B_2 durchlaufen, so werden die Pole t_1 und t_2 der Geraden $\overline{ab}$ auf T_1 und T_2 zwei projectivische Punktreihen beschreiben, daher $\overline{t_1 t_2}$ einen Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ einhüllen, während x die Curve vierter Ordnung C^4[1] beschreibt. Die Punkte m und n unterscheiden sich von den Punkten x der Curve ebensowenig, wie die Tangente T_1 und T_2 von der Tangente $\overline{t_1 t_2}$ des Kegelschnittes $\mathfrak{K}$.

Eine Curve vierter Ordnung ist mithin durch die drei Doppelpunkte und fünf Punkte bestimmt und linear construirbar. Die fünf Vierecke, welche aus den drei Doppelpunkten durch Hinzunahme je eines der gegebenen fünf Punkte entstehen, liefern fünf einer Seite des Doppelpunktsdreieckes gegenüber liegende Diagonalen, welche den Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ bestimmen, dessen übrigen Tangenten also auch die weiteren Punkte der Curve C^4 linear zu construiren erlauben. Liegen drei von den gegebenen Punkten mit den drei Doppelpunkten auf einem Kegelschnitte, so zerfällt die Curve C^4 in diesen und in den durch die Doppelpunkte und die zwei letzten Punkte gehenden Kegelschnitt, während der Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ in ein Punktepaar degenerirt.

Da durch den Schnittpunkt ξ von $\overline{ax}$ Fig. 2 nebst der Tangente $\overline{\xi\xi'}$ von $\mathfrak{K}$ noch eine zweite $\overline{\xi\xi_1}$ (durch denselben Punkt) geht, welche $\overline{ac}$ in ξ_1 schneidet, so bestimmt $\overline{b\xi_1}$ auf $\overline{ax}$ noch einen zweiten Punkt x_1 von C^4. Es sind mithin auf jeder durch a oder b gehenden Geraden im Allgemeinen zwei reelle Punkte von C^4 vorhanden.

Die beiden Strahlenbüschel, welche die Punkte der Curve aus a und b projiciren, sind also derartig aufeinander bezogen, dass einem Strahle von (a) zwei Strahlen von (b) und einem Strahle von (b) wiederum zwei Strahlen von (a) entsprechen, jedoch dass dem einzigen Strahl $\overline{ac}$ von (a) der einzige

[1] Es soll stets eine ebene rationale Curve vierter Ordnung verstanden sein.

Strahl (bc) von (b) und umgekehrt entspricht. Es sind mithin zwei zweideutige Strahlenbüschel mit specieller Zuordnung zweier Strahlen.

Eine andere Auffassung der Construction der Punkte von C^4 führt zu einer Art Verwandtschaft, welche schon J. Steiner in den „systematischen Entwicklungen" (Seite 281) erwähnt. Man kann den Punkt x als entsprechend auffassen der Geraden $\overline{\xi\xi'}$, so dass den Tangenten des Kegelschnittes $\mathfrak{K}$ die Punkte der Curve C^4 entsprechen. Dann werden aber den Punkten einer Geraden G die Tangenten eines Kegelschnittes K entsprechen, welcher dem Dreiecke abc Fig. 3 einbeschrieben ist, da die beiden Büschel, welche die Punkte der Geraden G aus a und b projiciren, die Geraden $\overline{ac}$ und $\overline{bc}$ in projectivischen Punktreihen schneiden, in denen stets a und b entsprechende Punkte sind. Der Kegelschnitt K berührt die Geraden $\overline{ac}$ und $\overline{bc}$ in den Punkten λ und μ, in welchen sie von G getroffen werden, während die Seite $\overline{ab}$ in einem Punkte ν' berührt wird, der dem Schnittpunkte ν von G mit $\overline{ab}$ harmonisch zugeordnet ist, in Bezug auf a und b.

Es folgt aber auch umgekehrt, dass den Tangenten eines jeden Kegelschnittes K, der dem Dreieck abc einbeschrieben ist, die Punkte einer Geraden G entsprechen, welche durch die Berührungspunkte des Kegelschnittes K auf den Seiten $\overline{ac}$ und $\overline{bc}$ geht.

Man erkennt auch ohne weiters, dass sämmtlichen Geraden, die durch einen Punkt gehen, Kegelschnitte einer Schaar entsprechen, welche die drei Dreiecksseiten und die dem Punkte entsprechende Gerade berühren. Ohne auf die weiteren Eigenthümlichkeiten dieser Verwandtschaft hier einzugehen, wollen wir von dem Voranstehenden einige Anwendungen machen.

Sei K der der Geraden G Fig. 3 entsprechende Kegelschnitt und $\mathfrak{K}$ der Bestimmungskegelschnitt einer Curve C^4, so haben beide vier Tangenten gemeinschaftlich, denen vier Punkte von C^4 entsprechen, die auf der Geraden G liegen. Die Curve C^4 zeigt sich also in der That als von der vierten Ordnung.

Sind die gemeinschaftlichen Tangenten von $\mathfrak{K}$ und K bekannt, so hat es keine Schwierigkeit, die Schnittpunkte der Curve C^4 mit der Geraden G zu bestimmen.

Eine der gemeinschaftlichen Tangenten möge $\overline{ac}$ und $\overline{bc}$ in $1'$ und 1 treffen, dann müssen einander $\overline{a1}$ und $\overline{b1'}$ auf G in einem Punkte x_1 schneiden.

Construirt man die zweite, durch den Schnittpunkt ν von G mit $\overline{ab}$ gehende Tangente des Kegelschnittes K, und wird diese von der gemeinschaftlichen Tangente $\overline{11'}$ in α_1 geschnitten, so muss $\overline{c\alpha_1}$ auch durch den Punkt x_1 gehen. Denn trifft $\overline{c\alpha_1}$ die Gerade $\overline{ab}$ in y_1 und $\overline{11'}$ die Seite $\overline{ab}$ in z_1 so sind $\alpha_1 z_1 1 1'$ vier harmonische Punkte, daher die harmonischen Strahlenbüschel $b(\alpha_1 z_1 1 1')$ und $a(\alpha_1 z_1 1 1)$, welche perspectivisch liegen, die Punkte $\alpha_1 y_1 c x_1$ einer Geraden projiciren. Diese sind, wie bereits bekannt, auch vier harmonische Punkte. Treffen also die anderen gemeinschaftlichen Tangenten von K und $\mathfrak{K}$ die Tangente $\overline{\nu n}$ in $\alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$, so bestimmen $\overline{c\alpha_2}, \overline{c\alpha_3}, \overline{c\alpha_4}$ auf G die weiteren Schnittpunkte x_2, x_3, x_4 mit C^4.

Durch diese Betrachtung sind wir in den Stand gesetzt, in dem Falle als die Schnittpunkte der Curve mit einer Geraden paarweise imaginär werden, quadratische Involutionen anzugeben, welche die imaginären Schnittpunkte vertreten. Wir brauchen blos die Strahleninvolution, welche die gemeinschaftlichen Tangenten von K und $\mathfrak{K}$ zu Doppelstrahlen enthält mit der aus ν an K gehenden zweiten Tangente zu schneiden, und diese Punktinvolution aus c auf die Gerade G zu projiciren. Die Doppelpunkte der so erhaltenen Punktinvolution sind die Schnittpunkte der Curve C^4 mit der Geraden G, und diese werden mit jenen reell oder imaginär, je nachdem die ursprüngliche Strahleninvolution hyperbolisch oder elliptisch war.

Aus dieser Construction der Schnittpunkte einer Geraden mit der Curve C^4 ersehen wir nicht blos, dass jede durch a und b gehende Gerade mit der Curve nur noch zwei Punkte gemeinschaftlich haben kann, diese also Doppelpunkte derselben sind, sondern auch, dass jede durch den Punkt c gehende Gerade ausser c nur noch zwei Punkte mit der Curve gemeinschaftlich haben kann, c also auch ein Doppelpunkt der Curve ist. Denn der Geraden $\overline{cy}$, welche $\overline{ab}$ in y Fig. 2 trifft, wird ein Kegelschnitt entsprechen, welcher in ein Punktepaar degenerirt, wovon der eine Punkt c ist, der andere z auf $\overline{ab}$ liegt und von y durch a und b harmonisch getrennt ist. Von z gehen an $\mathfrak{K}$ zwei Tan-

genten, welche die zwei Punkte $x_1 x_2$ bestimmen, die auf $\overline{cy}$ liegen, während die aus c an $\mathfrak{K}$ gehenden Tangenten zwei in c zusammenfallende Punkte von C^4 liefern.

Sobald auf einer durch einen Doppelpunkt gehenden Geraden ein Punkt von C^4 bekannt ist, so kann der zweite auf ihr gelegene linear construirt werden, durch Anwendung des Brianchon'schen Satzes.

Da den Punkten der unendlich fernen Geraden der Ebene die Tangenten der Hyperbel entsprechen, welche $\overline{ca}$ und $\overline{cb}$ zu Asymptoten, $\overline{ab}$ zur Tangente hat, so wird die Curve 4. Ordnung so viele Punkte im Unendlichen besitzen, als der Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ mit der Hyperbel reelle gemeinschaftliche Tangenten hat.

Schneidet der Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ eine oder zwei Seiten des Doppelpunktsdreieckes, dann besitzt die betreffende Curve 4. Ordnung stets wenigstens zwei ins Unendliche gehende Äste. Oder was dasselbe besagt: Die Curve schneidet jede Gerade der Ebene in wenigstens zwei reellen Punkten.

Durch Collineation kann nämlich jede Gerade der Ebene zur unendlich fernen Geraden gemacht werden.

Fallen zwei von den gemeinschaftlichen Tangenten der Kegelschnitte $\mathfrak{K}$ und K zusammen, d. h. berühren die Kegelschnitte einander, so wird die Gerade G, welche einem solchen Kegelschnitte K entspricht Tangente von C^4. Halten wir also einen Punkt g der Geraden G fest, und drehen dieselbe um diesen, so wird der Kegelschnitt K eine Schaar beschreiben. Da unter dieser sechs Kegelschnitte vorhanden sind, welche den Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ berühren, so gehen durch den Punkt g sechs Tangenten der Curve C^4. Diese ist mithin von der 6. Classe.[1]

Da sechs Kegelschnitte möglich sind, welche dem Doppelpunktsdreiecke einbeschrieben sind und den Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ osculiren, so besitzt die Curve 6 Wendetangenten.[1]

---

[1] Prof. E. Weyr: „Über die Singularitäten der zweiten Ordnung bei rationalen ebenen Curven." Sitzung der mat. natw. Classe der königl. böhm. Gesellschaft der Wissenschaften, 8. März 1872.

Es können auf einer Geraden auch die ersten zwei und die letzteren zwei Schnittpunkte, mit der Curve, zusammenfallen, dann wird die Gerade zur Doppeltangente, der ihr entsprechende Kegelschnitt muss somit $\mathfrak{K}$ doppelt berühren. Einem Dreiecke lassen sich vier Kegelschnitte einschreiben, welche einen Kegelschnitt doppelt berühren;[1] die Curve vierter Ordnung hat also vier Doppeltangenten. Um jene zu construiren, suchen wir in jedem Doppelpunkte dasjenige Geradenpaar auf, welches die Seiten des Doppelpunktsdreieckes harmonisch trennt und einander in Bezug auf den Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ conjungirt ist. Diese Geraden schneiden einander in noch vier Punkten $v_1 v_2 v_3 v_4$ Fig. 4, so dass das Doppelpunktsdreieck abc das Diagonaldreieck des Viereckes $v_1 v_2 v_3 v_4$ wird. Zieht man nun von einem der Punkte z. B. v_1 an $\mathfrak{K}$ die Tangenten $\overline{v_1 m}$ $\overline{v_1 n}$, welche in m und n ihre Berührungspunkte haben, so wird der Kegelschnitt K, welcher $\overline{v_1 m}$ $\overline{v_1 n}$ in m und n berührt und eine der Dreiecksseiten zur Tangente hat, auch die anderen Seiten des Doppelpunktsdreieckes berühren. Es folgt dieses aus der Construction des Punktes v_1. Suchen wir die Berührungspunkte des Kegelschnittes auf den Seiten $\overline{ac}$ und $\overline{bc}$, so liefert ihre Verbindungslinie die Doppeltangente D_1. Treffen die Tangenten $\overline{v_1 m}$ und $\overline{v_1 n}$ die Seite $\overline{bc}$ in 1 und 2, so bestimmen $\overline{a1}$ und $\overline{a2}$ auf D_1 die Berührungspunkte.

Suchen wir zu $\overline{cv_1}$ den Pol in Bezug auf $\mathfrak{K}$, so muss dieser auf $\overline{cv_3}$ liegen und sei σ_1, die Berührungssehne $\overline{mn}$ geht durch denselben. Dann muss aber $\overline{cv_1}$ auch die Polare von σ_1 sein in Bezug auf den Kegelschnitt K, welcher $\mathfrak{K}$ in m und n doppelt berührt, mithin muss die Polare des Punktes c in Bezug auf K durch den Punkt σ_1 gehen, oder σ_1 ist ein Punkt der Doppeltangante D_1. (Diese ist die Polare von c in Bezug auf K, da sie die Berührungspunkte dieses Kegelschnittes auf $\overline{ca}$ und $\overline{cb}$ verbindet.)

Ebenso geht eine zweite Doppeltangente D_2 noch durch σ_1 diejenige nämlich, welche dem Kegelschnitte entspricht, der in v_2 den Pol der Berührungssehne besitzt. Ist σ_2 der Pol der Geraden $\overline{cv_3 v_4}$, so gehen die zwei Doppeltangenten, welche den Kegel-

[1] J. Steiner, Vorlesungen über synt. Geometrie v. Schröter, §. 52 (Seite 345, Ausgabe 1876).

schnitten entsprechen, deren Pole der Berührungssehnen r_3 und r_4 sind durch σ_2, welcher Punkt auf $\overline{cr_2r_1}$ liegt. Diese Doppeltangenten seien D_3 und D_4.

Da wir später sehen werden, dass zwei andere Kegelschnitte $\mathfrak{K}_1$ und $\mathfrak{K}_2$ sich leicht angeben lassen, für welche a beziehungsweise b dieselbe Rolle spielen, wie c für den Kegelschnitt $\mathfrak{K}$, für die aber in den drei Punkten dieselben drei Strahlenpaare conjungirt sind wie für $\mathfrak{K}$, so erkennen wir, dass durch den Punkt σ_4, in welchem die Doppeltangente D_1 die Gerade $\overline{ar_3r_1}$ trifft noch in eine zweite Doppeltangente D_3 durchgehen muss. Ebenso geht durch den Schnittpunkt σ_5, von $\overline{bv_4}$ und D_1, und σ_3, von ar_4 und D_2, die Doppeltangente D_4. Wir können mithin, sobald eine der Doppeltangenten bekannt ist, die anderen leicht construiren.

Die sechs Schnittpunkte der vier Doppeltangenten liegen derartig, dass zwei aus einem Doppelpunkte so projicirt werden, dass die Strahlen durch die daselbst befindlichen Seiten des Doppelpunktsdreieckes harmonisch getrennt werden.

Es ist hiebei $\overline{\sigma_1\sigma_2}$ die Polare von c in Bezug auf $\mathfrak{K}$, und wie wir später (Seite 11) sehen werden, zeigt sich auch $\overline{\sigma_3\sigma_4}$ als Polare von a in Bezug auf $\mathfrak{K}_1$ und $\overline{\sigma_5\sigma_6}$ als Polare des Doppelpunktes b bezüglich des Kegelschnittes $\mathfrak{K}_2$.

Ist ein Paar der Geraden, die die Punkte v enthalten imaginär d. h. gehen von den Doppelpunkten Tangenten an den Kegelschnitt $\mathfrak{K}$, welche die in diesem zusammenstossenden Seiten des Doppelpunktsdreieckes trennen, so müssen auch alle Punkte r maginär sein, die Curve besitzt keine reellen Doppeltangenten. Wie man sich leicht überzeugt muss dann noch ein zweites Geradenpaar, welches die Punkte v enthält, imaginär werden; eines bleibt aber unter allen Umständen reell.

Wir haben gesehen, dass jede durch einen der Doppelpunkte gehende Gerade mit der Curve C^4 zwei Punkte gemeinschaftlich hat und wollen nun untersuchen, unter welchen Umständen diese imaginär werden können. Trifft der Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ keine von den Seiten des Doppelpunktsdreieckes, dann hat jede Gerade, die durch einen der Doppelpunkte geht, mit der Curve zwei reelle Punkte gemeinschaftlich. Fig. 2 und 4 stellen solche Curven dar

Wenn $\mathfrak{K}$ eine der Seiten z. B. $\overline{bc}$, Fig. 5, in den Punkten v_1 und v_2 schneidet, so sieht man, dass auf den Strahlen, die zwischen $\overline{av_1}$ und $\overline{av_2}$ liegen und durch a gehen, keine reellen Punkte von C^4 sich befinden, da aus ihren Schnittpunkten mit $\overline{bc}$ an $\mathfrak{K}$ keine reellen Tangenten gehen. Man erkennt auch, dass av_1 und av_2 von der Curve C^4 berührt wird, und zwar in den Punkten $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, in denen diese Geraden von den aus b nach den Punkten v'_1 und v'_2 gehenden Strahlen getroffen werden. Hiebei sind v'_1 und v'_2 die Schnittpunkte der Tangenten des Kegelschnittes $\mathfrak{K}$ in den Punkten v_1 und v_2 mit $\overline{ac}$. Für den Punkt b gelten dieselben Betrachtungen. Wird aber $\overline{ab}$ von $\mathfrak{K}$ in den Punkten u_1 und u_2 getroffen, so sind die nach den Punkten u'_1 und u'_2 (welche Punkte den Punkten u_1 und u_2 in Bezug auf a und b harmonisch zugeordnet sind) aus c gehenden Strahlen Tangenten der Curve in den leicht zu ermittelnden Punkten $\mathfrak{c}_1$ und $\mathfrak{c}_2$.

Wir haben gleichzeitig für die Unterscheidung der Curven folgenden wichtigen Satz gefunden:

Gehen von einem der Doppelpunkte einer Curve 4. Ordnung an diese zwei reelle Tangenten, so begrenzen diese einen Winkelraum, in welchem kein reeller Punkt der Curve sich vorfindet.

Dieses mit dem auf Seite 366 gefundenen Satze zusammengehalten ergibt, dass eine Curve 4. Ordnung, an welche aus bloss zwei oder einem der Doppelpunkte Tangenten gehen, jede Gerade ihrer Ebene in wenigstens zwei reellen Punkten trifft.

In jedem construirten Punkte der Curve 4. Ordnung können wir auch die Tangente derselben angeben. Sei Fig. 6 ein Punkt x der Curve C^4 mittels der Tangente $\overline{11'}$ des Kegelschnittes $\mathfrak{K}$ construirt und x' ein zweiter durch die Tangente $\overline{22'}$ von $\mathfrak{K}$ erhaltener Punkt. Durch die Punkte $abcxx'$ geht ein bestimmter Kegelschnitt V, der den Schnittpunkt τ der Geraden $\overline{11'}$ um $\overline{22'}$ zum Pol von $\overline{ab}$ hat. Denn trifft $\overline{cx}$ die Gerade $\overline{ab}$ in y, so ist $\overline{11'}$ die Polare von y in Bezug auf den Kegelschnitt V. Dieser Kegelschnitt kann mit C^4 keinen Punkt mehr gemeinschaftlich haben; denn wäre x'' ein solcher und trifft $\overline{cx''}$ die Gerade $\overline{ab}$ in y'' so müsste die Polare von y'' durch τ gehen und Tangente von $\mathfrak{K}$ sein,

weil sie dem Punkte x'' von C^4 entspricht, durch einen Punkt τ gehen aber nicht drei Tangenten eines Kegelschnittes. Man erkennt aus der Figur auch die Art, wie man die zwei Schnittpunkte eines beliebigen Kegelschnittes V, der durch abc geht, mit der Curve C^4 bestimmt.

Lassen wir den Punkt x' mit dem Punkte x zusammenfallen, so rückt der Schnittpunkt τ der zwei zusammenfallenden Tangenten in den Berührungspunkt t von $\overline{11'}$ auf $\mathfrak{K}$. Daher geht der Kegelschnitt V, welcher $\overline{ta}$ und $\overline{tb}$ zu Tangenten besitzt und durch abc geht, auch durch den Punkt x und hat daselbst mit der Curve C^4 die Tangente gemeinschaftlich.

Die Curve 4. Ordnung mit drei Doppelpunkten ist die Enveloppe von Kegelschnitten, welche durch die drei Doppelpunkte gehen, und für welche die Pole einer zwei Doppelpunkte enthaltenden Geraden auf einem bestimmten Kegelschnitte liegen.

Die Kegelschnitte, auf denen die Pole liegen, sind dieselben, welche zur Construction der Curve mittelst der, auf der im Satze erwähnten Geraden liegenden, Doppelpunkte dienen.

Die Construction der Tangente des Punktes x ist daher auf die bekannte Tangentenconstruction eines Kegelschnittes V zurückgeführt. Da der Kegelschnitt V die Geraden $\overline{ta}$ und $\overline{tb}$ zu Tangenten in a und b hat, da ferner der Schnittpunkt y von $\overline{cx}$ mit $\overline{ab}$ die Gerade $\overline{11'}$ zur Polare in Bezug auf V hat, welche $\overline{ac}$ und $\overline{bc}$ in $1'$ und 1 trifft, so liefern die Geraden $\overline{y1}$ und $\overline{y1'}$ auf $\overline{bt}$ und $\overline{at}$ zwei Punkte ξ_2 und ξ_1, deren Verbindungslinie durch x geht und die Tangente von V in diesem Punkte ist.

Eine andere Tangentenconstruction wäre folgende: Man ziehe $\overline{tx}$, welche Gerade $\overline{ab}$ in ζ trifft, dann ist der zu ζ in Bezug auf a, b harmonisch zugeordnete Punkt z der Pol von $\overline{tx}$ in Bezug auf V, daher ist $\overline{zx}$ die Tangente von C^4 in dem Punkte x. Trifft $\overline{tx}$ die Gerade $\overline{ac}$ in λ und $\overline{b\lambda}$ den Strahl $\overline{ax}$ in ν, so geht $\overline{1'\nu}$ durch den Punkt z.

Wir erkennen aus dem eben Gesagten, dass die von den Doppelpunkten a und b an den Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ gehenden Tangenten die Doppelpunktstangenten der Curve in a und b sind, während die Doppelpunktstangenten in c, von den Tangenten des Kegelschnittes $\mathfrak{K}$ aus c, durch die Seiten $\overline{ca}$ und $\overline{cb}$ harmonisch

getrennt sind. Werden die aus einem der Doppelpunkte a oder b an $\mathfrak{K}$ gehenden Tangenten imaginär, so soll die von $\mathfrak{K}$ in diesem Punkte hervorgerufene Strahleninvolution conjugirter Strahlen die Doppelpunktstangenten derart vertreten, dass sie die Doppelstrahlen dieser Involution sind. Wird aber c von dem Kegelschnitte $\mathfrak{K}$ eingeschlossen, so sollen die Doppelpunktstangenten die Doppelstrahlen derjenigen Involution sein, welche von den Strahlenpaaren gebildet wird, die zu den Strahlen der Involution, die $\mathfrak{K}$ in c inducirt, harmonisch zugeordnet sind in Bezug auf die Geraden $\overline{ca}$ und $\overline{cb}$.

Hieraus ergibt sich, dass wenn wir statt a und b die Punkte b und c zur Construction derselben Curve C^4 wählen, wir einen Kegelschnitt $\mathfrak{K}_1$ erhalten, der mit $\mathfrak{K}$ die durch b gehenden Tangenten gemeinschaftlich hat, während er die Doppelpunktstangenten der Curve in c und die zu den Doppelpunktstangenten in a harmonisch in Bezug auf $\overline{ab}$ und $\overline{ac}$ zugeordneten Strahlen berührt. Nimmt man aber c und a zur Construction der Curve, so erhält man einen dritten Kegelschnitt $\mathfrak{K}_2$. Man ersieht, dass diejenigen Geradenpaare in den Doppelpunkten a, b, c, welche die in denselben Punkten zusammenstossenden Seiten harmonisch trennen und in Bezug auf einen der Kegelschnitte $\mathfrak{K}$, $\mathfrak{K}_1$, $\mathfrak{K}_2$ conjugirt sind, es auch für die anderen zwei bleiben, womit die auf Seite 368 gemachte Bemerkung gerechtfertigt erscheint.

Da fünf der Doppelpunktstangenten den Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ bestimmen, so muss die sechste linear aus ihnen zu construiren sein. Seien Fig. 7 die Doppelpunkte von C^4 in $a\,b\,c$, und die an $\mathfrak{K}$ gehenden Tangenten aus ihnen seien $\overline{a1}$, $\overline{a3}$; $\overline{b1}$, $\overline{b2}$; $\overline{c3}$, $\overline{c2}$, so sind erstere die Doppelpunktstangenten selbst, während in c die Doppelpunktstangenten $\overline{cy_1}$ und cy_2 von $\overline{c2}$ und $\overline{c3}$ durch $\overline{ca}$ und $\overline{cb}$ harmonisch getrennt sind. Das Sechsseit $a1b2c3$ ist ein Brianchon'sches, daher gehen $\overline{a2}$, $\overline{b3}$, $\overline{c1}$ durch einen Punkt m. Trifft nun die Tangente $\overline{b2}$ die Seite $\overline{ac}$ in β und die Doppelpunktstangente $\overline{cy_1}$ in $2'$, während $\overline{a3}$ von $\overline{bc}$ in α und von der anderen Doppelpunktstangente $\overline{cy_2}$ in $3'$ geschnitten wird, so sind die beiden Strahlenbüschel $a(2b2'\beta)$ und $b(3a3'\alpha)$ harmonische Büschel und schneiden einander, da sie den Strahl $\overline{ba}$ entsprechend gemein haben, auf der Geraden $\overline{cm}$. Die Geraden $\overline{a2'}$, $\overline{b3'}$, $\overline{c1}$ gehen also durch einen Punkt n: das von den Doppelpunktstangenten einer

Curve 4. Ordnung gebildete Sechsseit ist ein Brianchon'sches. Werden die Doppelpunktstangenten paarweise imaginär, so lässt sich doch zeigen, dass ein Kegelschnitt vorhanden ist, der diese imaginären Tangenten und die reellen zu den seinigen hat.[1]

Halten wir die Construction der Doppelpunktstangenten mit der auf Seite 368 gemachten Bemerkung zusammen, so erkennen wir, dass, sobald ein Paar (es ist dann noch immer ein zweites Paar vorhanden) der Doppelpunktstangenten die in demselben Doppelpunkte zusammenstossenden Seiten des Doppelpunktsdreieckes trennt, die Curve keine reellen Doppeltangenten besitzt. Da im Falle die Doppelpunktstangenten in einem Doppelpunkte imaginär sind, dieser ein isolirter Punkt der Curve wird, so folgt:

Eine Curve 4. Ordnung, welche zwei oder drei isolirte Punkte besitzt, hat stets vier reelle Doppeltangenten.

An eine solche Curve gehen aus allen Doppelpunkten Tangenten.

Man überzeugt sich auch leicht, dass, sobald eine Curve 4. Ordnung vier reelle Doppeltangenten besitzt, entweder aus allen Doppelpunkten Tangenten an die Curve gehen, oder aus keinem. Dieser Satz gilt auch umgekehrt. Hat aber die Curve keine reellen Doppeltangenten, so können blos aus zwei oder einem Doppelpunkte Tangenten an die Curve gehen. Zufolge des obigen Satzes gilt auch die Umkehr dieses.

2.

Wir setzten bisher voraus, dass alle drei Doppelpunkte der Curve reell sind; nun wollen wir diese Bedingung fallen lassen, und gehen gleichzeitig auf die ursprüngliche Entstehung der Curve 4. Ordnung mit drei Doppelpunkten zurück.

Die beiden projectivischen Büschel B_1 und B_2 von Kegelschnitten, welche die Curve erzeugen, hätten auf einer Geraden $\mathfrak{C}$, Fig. 8, zwei imaginäre, durch eine elliptische Punktinvolution auf $\mathfrak{C}$ bestimmte, Punkte und den reellen Punkt c gemeinschaftlich

---

[1] Prof. Durège: „Doppeltangenten der Curven 4. Ord. mit 3 Doppelpunkten.“ Sitzungsbericht vom 21. October 1875.

und m, beziehungsweise n als vierten Grundpunkt. Trifft $\overline{cm}$ die Gerade $\mathfrak{C}$ in p, und ist 1 zu p in Bezug auf $c\,m$ harmonisch zugeordnet, so enthält die Gerade $\overline{\pi 1}$, wenn π der zu p in der Involution $\underline{\mathfrak{C}}$ entsprechende Punkt ist, die Pole von $\mathfrak{C}$ in Bezug auf alle Kegelschnitte des Büschels B_1. Ebenso erhält man die Gerade $\overline{r2}$ als den Ort der Pole von $\mathfrak{C}$ in Bezug auf den Büschel B_2. Da die Büschel B_1 und B_2, welche die Curve 4. Ordnung erzeugen, projectivisch sind, so sind es auch die, von den Polen von $\mathfrak{C}$ auf $\overline{\pi 1}$ oder T_1 und $\overline{r2}$ oder T_2 beschriebenen, Punktreihen. Seien t_1 und t_2 die zwei zugeordneten Kegelschnitten der Büschel entsprechenden Pole von $\mathfrak{C}$, so ergibt sich der vierte Schnittpunkt x der beiden Kegelschnitte nach der auf Seite 362 erläuterten Methode dadurch, dass man zu dem Schnittpunkte η von $\overline{t_1 t_2}$ mit $\mathfrak{C}$ den conjungirten y in der Involution $\underline{\mathfrak{C}}$ sucht, $\overline{cy}$ zieht und damit $\overline{t_1 t_2}$ in α schneidet. Der dem Punkte c in Bezug auf $\alpha\ y$ harmonisch zugeordnete Punkt x ist der vierte Schnittpunkt beider Kegelschnitte, mithin ein Punkt der Curve 4. Ordnung. Da die Punktreihen $\underline{T_1}$ und $\underline{T_2}$ projectivisch sind, so umhüllt $\overline{t_1 t_2}$ einen Kegelschnitt $\mathfrak{K}$, während x die Curve 4. Ordnung durchläuft.

Ist mithin $\mathfrak{K}$ bekannt, so lässt sich die Curve punktweise construiren. Ist der reelle Doppelpunkt und die zwei imaginären gegeben (durch eine quadratische Involution) und nebstbei fünf Punkte der Curve bekannt, so lassen sich die ihnen entsprechenden fünf Geraden finden, welche den Kegelschnitt $\mathfrak{K}$, dessen Tangenten sie sind, bestimmen.

Da von dem Schnittpunkt η, Fig. 8, von $\overline{t_1 t_2}$ mit $\mathfrak{C}$ noch eine zweite Tangente von $\mathfrak{K}$ geht, welche $\overline{cy}$ in β schneidet, so erhält man auf $\overline{cx}$ noch einen zweiten Punkt x_1 der Curve.

Es sei hier bemerkt, was auch von Curven mit drei reellen Doppelpunkten gilt, dass die Punkte α, β auf einer Curve 4. Ordnung liegen, welche dieselben Doppelpunkte besitzt, wie die, auf welcher die Punkte x liegen, und erstere im Punkte c dieselben Doppelpunktstangenten besitzt, wie die letztere.

Das Entsprechen der Punkte x und der Tangenten $\overline{t_1 t_2}$ des Kegelschnittes $\mathfrak{K}$ können wir als eine Art Verwandschaft auffassen, und können auf diese Art einer jeden Geraden einen Punkt, und einem jeden Punkte eine Gerade entsprechen lassen. Den Punkten einer Geraden G werden die Tangenten eines

Kegelschnittes K entsprechen, welcher die Gerade $\mathfrak{C}$, Fig. 9, in dem Punkte g_1 berührt, der dem Schnittpunkte g der Geraden G mit $\mathfrak{C}$ in der Involution $\underline{\mathfrak{C}}$ entspricht; derselbe hat c zum Pol der Geraden G und inducirt in c die Strahleninvolution, welche die Punktinvolution $\underline{\mathfrak{C}}$ projicirt. Denn ist $\overline{gn}$ der zu $\mathfrak{C}$ in Bezug auf gc und G harmonisch zugeordnete Strahl, und zieht man $\overline{cx_1}$, welche Gerade einen Punkt x_1 von G projicirt und $\mathfrak{C}$ in y_1 schneidet, so wird die entsprechende Gerade dieses Punktes durch den Punkt α_1, welcher zu y_1 in Bezug auf $c\,x_1$ harmonisch zugeordnet ist (der also der Schnittpunkt von $\overline{cx_1}$ mit $\overline{gn}$ ist) und z_1, der y_1 in der Involution $\underline{\mathfrak{C}}$ entspricht, bestimmt sein. Der Strahlenbüschel $c(x_1 \ldots)$ schneidet daher die Gerade $\overline{g_1 n}$, wenn x die Gerade G durchläuft, in einer Punktreihe, welche projectivisch ist zu der von z_1 durchlaufenen.

Es wird aber auch umgekehrt jedem Kegelschnitt K als Enveloppe seiner Tangente, der $\mathfrak{C}$ in einem Punkte berührt, in c die Strahleninvolution $c(\underline{\mathfrak{C}})$ besitzt, welche die Punktinvolution $\underline{\mathfrak{C}}$ projicirt, eine Gerade G, welche die Polare von c in Bezug auf K ist, entsprechen als Ort ihrer Punkte.

Hieraus ergibt sich sogleich, dass den Tangenten des Kegelschnittes $\mathfrak{K}$, Fig. 9, der eine allgemeine Lage in der Ebene hat, Punkte einer Curve 4. Ordnung entsprechen müssen, da K mit $\mathfrak{K}$ vier Tangenten gemeinschaftlich hat, denen vier Punkte entsprechen, die auf der Geraden G, die dem Kegelschnitte K entspricht, liegen, und der Curve angehören. Es ist hiemit unabhängig von der Entstehungsart der Curve, als Ort der Schnittpunkte zweier projectivischer Büschel von Kegelschnitten, die drei Grundpunkte gemeinschaftlich haben, gezeigt, dass dieselbe von der 4. Ordnung ist. Schneiden die gemeinschaftlichen Tangenten der Kegelschnitte K und $\mathfrak{K}$ die aus g (dem Schnittpunkte von G mit $\mathfrak{C}$) an den Kegelschnitt K gehende zweite Tangente $\overline{gn}$ in den Punkten α_1, α_2, α_3, α_4; so sind ihre Projectionen aus c auf die Gerade G die Schnittpunkte der Curve 4. Ordnung mit der Geraden. Hiedurch ist ein Mittel gegeben imaginäre Schnittpunkte durch quadratische Involutionen mit imaginären Doppelpunkten zu bestimmen.

Der unendlich fernen Geraden der Ebene entspricht eine Ellipse, welche die Gerade $\mathfrak{C}$ in dem Mittelpunkte der Involution

$\mathfrak{C}$ berührt, c zum Mittelpunkte, und in diesem die Strahleninvolution, welche $\mathfrak{C}$ projicirt, zur Involution conjungirter Durchmesser besitzt. Wird $\mathfrak{C}$ zur unendlich fernen Geraden selbst, dann übergeht auch die obige Ellipse in diese, und die den Tangenten einer Hyperbel oder Ellipse entsprechende Curve 4. Ordnung kann keine ins Unendliche gehenden Äste besitzen.

Da die Aufgabe, die Doppeltangenten einer Curve 4. Ordnung mit einem reellen und zwei imaginären Doppelpunkten zu construiren, augenscheinlich auf die Aufgabe sich reducirt, Kegelschnitte zu construiren, welche zwei imaginäre und eine reelle Tangente besitzen und einen Kegelschnitt doppelt berühren, so soll vorerst die letztere Aufgabe hier behandelt werden, da ich auf ihre Lösung nicht hinweisen kann.

Zum Behufe des Beweises eines später folgenden Satzes soll die Construction der gemeinschaftlichen Tangenten zweier Kegelschnitte, von denen ein gemeinschaftliches Paar Pol und Polare bekannt ist, vorangeschickt werden. Seien Fig. 10 die Kegelschnitte $\mathfrak{K}$ und K bekannt, und σ, Σ sei Pol und Polare für beide. Denken wir uns die Kegelschnittsschaar, welche die beiden Kegelschnitte bestimmen, vervollständigt, so schneiden die einzelnen Kegelschnitte derselben die Polare Σ in Punkten, welche, mit dem Pole σ verbunden, die Tangenten der Kegelschnitte liefern; da die letzteren aber eine Strahleninvolution bilden, so liefern die ersteren eine Punktinvolution auf Σ, zu der auch der aus einem Punktepaar bestehende Kegelschnitt gehört, welcher die Schnittpunkte der gemeinschaftlichen Tangenten darstellt. Legt man durch σ einen Hilfskegelschnitt, z. B. einen Kreis J, auf den man die in σ vorhandene Strahleninvolution überträgt, so erhält man in p das Vervollständigungscentrum dieser Involution als Schnittpunkt der beiden Polaren $\overline{\beta\beta'}$ und P der Vervollständigungscentren δ und i der Involutionen, welche die einzelnen Kegelschnitte K und $\mathfrak{K}$ in σ induciren. Um nun den in ein Punktepaar mm' zerfallenden Kegelschnitt zu erhalten, bemerken wir, dass er die Schnittpunkte zweier conjungirten Geraden (in Bezug auf die Schaar) mit Σ harmonisch trennt. Ist also ρ ein Punkt des Kegelschnittes K, und trifft seine Tangente die Gerade Σ in r,

während t der Pol dieser Tangente in Bezug auf $\mathfrak{K}$ ist, so dass $\overline{t\rho}$ die zu der Geraden $\overline{\rho r}$ conjugirte in Bezug auf alle Kegelschnitte der Schaar ist, sie treffe Σ in r_1, dann muss das Punktepaar $m\,m'$ die Punkte $r\,r_1$ harmonisch trennen und zu der Punktinvolution gehören, die die Schnittpunkte der Kegelschnitte $\mathfrak{K}$ und K auf Σ bestimmen. Construiren wir es mit Hilfe des Kreises J, so haben wir blos $\overline{\sigma r}$ und $\overline{\sigma r_1}$ zu ziehen, welche in α und γ' den Kreis treffen, die Tangenten in α und γ' schneiden einander in $\mathfrak{p}$, und $\overline{\mathfrak{p}p}$ bestimmt auf dem Kreise die Punkte $\mu\,\mu'$, welche aus σ projicirt, auf Σ die Punkte $m\,m'$ liefern, in denen die gemeinschaftlichen Tangenten sich schneiden.

Liegt der Punkt p ausserhalb J, dann kann es geschehen, dass $\overline{\mathfrak{p}p}$ den Kreis J gar nicht schneidet, dass also das Punktepaar $m\,m'$ imaginär wird. Dann ist aber die Strahleninvolution in σ hyperbolisch und ihre Doppelstrahlen bestimmen die zwei anderen Seiten des reell vorhandenen gemeinschaftlich conjungirten Dreieckes beider Kegelschnitte. Die Schnittpunkte der in dem erwähnten Falle imaginären Tangenten, liegen auf einer durch σ gehenden Seite des Tripeldreieckes, weshalb sie auf Σ imaginär sind.

Diess vorangeschickt können wir folgenden Satz beweisen, der uns die Lösung der ursprünglichen Aufgabe liefert:

Wenn ein Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ eine Ecke und die gegenüberliegende Seite des einer Kegelschnittsschaar conjungirten Dreieckes zu Pol und Polare hat, so bilden die Schnittpunktpaare der gemeinschaftlichen Tangenten dieses Kegelschnittes $\mathfrak{K}$ mit den einzelnen Kegelschnitten der Schaar eine quadratische Punktinvolution auf der gemeinschaftlichen Polare.

Für den Fall einer Kegelschnittsschaar mit vier reellen Tangenten ist dieser Satz leicht zu erweisen, für den für uns wichtigeren Fall der Kegelschnittsschaar mit zwei reellen und zwei imaginären Tangenten ist der Beweis etwas umständlicher und soll hier versucht werden.

Sei σ und Σ, Fig. 11, Pol und Polare von $\mathfrak{K}$, im Punkte c auf Σ sei eine Strahleninvolution gegeben, welche die gemeinschaftlichen Tangenten einer Schaar bestimmt, die noch durch eine der Grundtangenten $\mathfrak{C}$, welche Σ in r schneidet, bestimmt ist. Die vierte Grundtangente der Schaar würde zu $\mathfrak{C}$ in Bezug auf Σ und

$\overline{r\sigma}$ harmonisch zugeordnet sein, und ist in der Figur nicht gezeichnet. Die Strahleninvolution in σ, welche die Schaar daselbst inducirt, ist zu der in c befindlichen perspectivisch, und ihr Schnitt ist eine der gemeinschaftlichen reellen Tangenten. Wir legen durch σ einen Hilfskreis J, und s sei das Vervollständigungscentrum dieser Involution, dann muss, da letztere elliptisch vorausgesetzt wurde s innerhalb J liegen. Der Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ besitzt in σ auch eine Involution conjungirter Strahlen, ihr Vervollständigungscentrum sei i und ihre Polare P für den Kreis J. Nehmen wir nun einen Kegelschnitt K der Schaar hinaus, z. B. denjenigen, welcher aus σ die Tangenten besitzt, die den Kreis J in β und β' schneiden und suchen die Schnittpunkte der gemeinschaftlichen Tangenten dieses Kegelschnittes mit $\mathfrak{K}$. Nach Vorangeschicktem haben wir den Pol p der Involution zu suchen, welche die aus K und $\mathfrak{K}$ bestehende Schaar in σ inducirt, und der sich als Schnittpunkt von P mit $\overline{\beta\beta'}$ ergibt. Um ein Paar conjungirter Geraden in Bezug auf diese Schaar zu erhalten, suchen wir den Berührungspunkt ρ von K auf der Geraden $\mathfrak{C}$ und den Pol t von $\mathfrak{C}$ in Bezug auf $\mathfrak{K}$, so ist $\overline{t\rho}$ zu $\mathfrak{C}$ conjungirt in Bezug auf die Schaar $(K\mathfrak{K})$ und trifft Σ in dem Punkte r_1, welcher mit r das Schnittpunktepaar $m\,m'$ der gemeinschaftlichen Tangenten harmonisch trennt.

Trifft also $\overline{\sigma r}$ den Kreis J in α und $\overline{\sigma r_1}$ in γ', so schneiden einander die Tangenten in α und γ' im Punkte $\mathfrak{p}$, und $\overline{p\mathfrak{p}}$ liefert die Gerade, welche auf J die Punkte $\mu\,\mu'$ bestimmen, die, aus σ auf Σ projicirt, das Schnittpunktepaar der gemeinschaftlichen Tangenten liefern. In der Figur ist dieses auf Σ imaginär.

Um den oben erwähnten Berührungspunkt ρ des Kegelschnittes K auf dessen Tangente $\mathfrak{C}$ zu construiren, wurde die Polare des Punktes r für diesen Kegelschnitt construirt. Da diese $\overline{\sigma r}$ von $\overline{\sigma\beta}$, $\overline{\sigma\beta'}$ harmonisch trennt, so konnte sie einfach mittels des Kreises J construirt werden. Denn $\overline{\beta\beta'}$, welches durch s gehen muss, hat in δ ausserhalb des Kreises J seinen Pol, und schneidet $\overline{\sigma r}$ den Kreis in α, so liefert der Schnittpunkt γ, von $\overline{\alpha\delta}$ mit dem Kreise J, mit σ verbunden, die verlangte Polare $\overline{\sigma\gamma}$ von r in Bezug auf K, und daher ist der Schnittpunkt ρ von $\overline{\sigma\gamma}$ mit $\mathfrak{C}$ der Berührungspunkt des Kegelschnittes K.

Lassen wir nun den Kegelschnitt K die Schaar durchlaufen und untersuchen wir die Lagenänderung der Geraden $\overline{p\mathfrak{p}}$.

Die Sehne $\overline{\beta\beta'}$ wird den Strahlenbüschel (s) durchlaufen, während p die zu ihm perspectivische Punktreihe auf P beschreibt. Der Pol δ von $\overline{\beta\beta'}$ in Bezug auf J wird die Polare S des Punktes s beschreiben, daher eine zum Büschel (s) projectivische Punktreihe auf S, während γ auf dem Kreise J eine zu δ perspectivisch liegende krumme Punktreihe beschreibt. Da der Punkt t als Pol des fixen Geraden $\mathfrak{S}$, in Bezug auf den festen Kegelschnitt $\mathfrak{K}$, unverändert an seinem Orte bleibt, so ist der Strahlenbüschel $\sigma(\gamma \ldots.)$ zun dem Strahlenbüschel $\sigma(r_1 \ldots.)$ projectivisch, daher die krumme Punktreihe $\widehat{\gamma}$ auf J, sowohl zu der krummen Punktreihe $\widehat{\gamma}'$ auf J, als auch zu der geraden Punktreihe $\mathfrak{p}$, welche die Tangente von γ' auf der festen Tangente $\mathfrak{P}$ des Punktes a ausschneidet, projectivisch. Die Punkte p und $\mathfrak{p}$ beschreiben daher zwei projectivische Punktreihen $\underline{P}$ und $\underline{\mathfrak{P}}$, welche perspectivisch liegen. Die Vervollständigungsaxe Γ der projectivischen krummen Punktreihen auf J geht, wie man ohne weiters sieht, durch a und den Schnittpunkt d von $\overline{\sigma t}$ mit dem Kreise J, da in der letzteren Geraden ein Paar Punkte ρr_1 vereinigt sind. Da aber t der Pol von $\mathfrak{S}$ in Bezug auf $\mathfrak{K}$ ist, und r auf der Polare Σ von σ und auf $\mathfrak{S}$ liegt, so sind die Strahlen $\overline{\sigma r}$ und $\overline{\sigma t}$ conjungirt in Bezug auf $\mathfrak{K}$, mithin geht $\overline{ad}$ oder die Vervollständigungsaxe Γ durch den Punkt i, dem Pol der Involution, welche $\mathfrak{K}$ in σ inducirt. Der Schnittpunkt l der Tangente $\mathfrak{P}$ im Punkte a und der Polare P des Punktes i ist mithin der Pol von Γ in Bezug auf den Kreis J. Fällt daher der Punkt p mit l, die Sehne $\overline{\beta\beta'}$ mithin mit $\overline{ls}$ zusammen, so rückt δ in den Schnittpunkt ε von $\overline{ai}$ mit S der Polare des Punktes s für den Kreis J, daher fällt sowohl der Punkt γ als γ' in den Punkt d und die Tangente dieses Punktes geht auch durch l, der Punkt $\mathfrak{p}$ fällt daselbst mit dem Punkte p zusammen.

Die Geraden $\overline{p\mathfrak{p}}$ beschreiben also einen Strahlenbüschel, dessen Centrum $\mathfrak{q}$ auf $\overline{as}$ liegen muss, welche Gerade durch den Schnittpunkt b von $\overline{\sigma c}$ mit dem Kreise J geht, denn man überzeugt sich leicht, dass, sobald p in den Schnittpunkt von $\overline{ab}$ mit P rückt, der Punkt $\mathfrak{p}$ auf a fällt. Die Geraden $\overline{p\mathfrak{p}}$ schneiden daher den Kreis J in einer Punktinvolution, welche, aus σ auf die Gerade Σ projicirt, die Punktinvolution der Schnittpunktepaare der gemeinschaftlichen Tangenten des Kegelschnittes $\mathfrak{K}$ mit den Kegelschnitten der Schaar liefert. Die Doppelpunkte dieser

Involution sind mithin die Schnittpunkte der gemeinschaftlichen Tangenten jener Kegelschnitte der Schaar mit $\mathfrak{K}$, welche diesen doppelt berühren. Sie lösen die oben gestellte Aufgabe.

Um nun die Doppeltangenten der Curve 4. Ordnung zu construiren, von welcher die Gerade $\mathfrak{C}$, Fig. 11, die zwei imaginären Doppelpunkte enthält, während c der reelle Doppelpunkt ist und $\mathfrak{K}$ der zur Construction der Curve dienende Kegelschnitt; suchen wir in der Strahleninvolution, welche die Punktinvolution auf $\mathfrak{C}$ projicirt, dasjenige Strahlenpaar $\overline{cr}$, $\overline{c\sigma}$, welches in Bezug auf $\mathfrak{K}$ conjungirt ist. Ist sodann σ der Pol von $\overline{cr}$ und σ' der Pol von $\overline{c\sigma}$, so haben wir zwei Kegelschnittsschaaren, welche durch σ und $\overline{cr}$ oder σ' und $\overline{c\sigma}$ als Pol und Polare (für alle Kegelschnitte der Schaar) sowie die Involution in (c) und die reelle Tangente $\mathfrak{C}$ bestimmt sind, für welche $\mathfrak{K}$ die in dem oben angeführten Satze erwähnte Lage hat, welche mithin jede zwei der doppelt berührenden Kegelschnitte enthält. Weitere geometrische Betrachtungen aber zeigen, dass blos die eine Schaar zwei reelle doppelt berührende Kegelschnitte enthalten kann. Ist mithin q der Pol der Involution für den Kreis J, der durch σ geht, welche die Schnittpunktepaare der gemeinschaftlichen Tangenten des Kegelschnittes $\mathfrak{K}$ und der Kegelschnitte der Schaar, welche σ und $\overline{cr}$ zu Pol und Polare hat, bilden, und schneidet die Polare des Punktes q, in Bezug auf den Kreis J, diesen in den reellen Punkten $\xi\xi'$, so liefern $\overline{\sigma\xi}$ und $\overline{\sigma\xi'}$ auf $\overline{cr}$ die Punkte v_1 und v_2, welche die Doppelpunkte der oben erwähnten Involution sind. Durch dieselben sind die doppelt berührenden Kegelschnitte bestimmt. Da uns blos die ihnen entsprechenden Geraden, die Doppeltangenten der Curve 4. Ordnung, interessiren, so wurden die Kegelschnitte nicht construirt, sondern gleich die ihnen entsprechenden Geraden D_1 und D_2, welche die Polaren des Punktes c in Bezug auf die doppelt berührenden Kegelschnitte sind und mithin durch σ gehen. Die Berührungspunkte der doppelt berührenden Kegelschnitte auf ihrer Tangente $\mathfrak{C}$ bestimmen die Geraden $\overline{tv_1}$ und $\overline{tv_2}$ in ζ_1 und ζ_2; entsprechen daher diesen Punkten in der Involution $\mathfrak{C}$ die Punkte z_1 und z_2, so sind $\overline{z_1\sigma}$ und $\overline{z_2\sigma}$ die zu construirenden Doppeltangenten. Die Berührungspunkte auf ihnen werden durch die Tangenten aus v_1 und v_2 an $\mathfrak{K}$ bestimmt. Trifft z. B. die eine Tangente aus v_1 an den Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ die Gerade $\mathfrak{C}$ in r_1, und

entspricht diesem Punkte y in der Involution $\underline{\mathfrak{C}}$, so bestimmt $\overline{cy}$ auf D_1 den Punkt I, in welchem die Curve berührt wird. Ebenso wurden die anderen Berührungspunkte I' auf D_1 und II und II' auf D_2 bestimmt.

Der andere Punkt σ' würde keine reellen Kegelschnitte, also auch keine reellen Doppeltangenten liefern, ist mithin der Schnittpunkt der zwei imaginären Doppeltangenten.

Die reellen Doppeltangenten D_1 und D_2 können auch isolirte Tangenten sein; sie sind eigentliche Tangenten immer, sobald der Doppelpunkt c ausserhalb des Kegelschnittes $\mathfrak{K}$ (wie in der Figur) liegt, und $\mathfrak{C}$ den Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ schneidet.

Wir haben gesehen, dass auf einer Geraden, die durch den reellen Doppelpunkt c geht, zwei Punkte der Curve 4. Ordnung sich befinden, diese sind immer reell, wenn der Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ die Gerade $\mathfrak{C}$ nicht schneidet. Trifft aber $\mathfrak{K}$ die Gerade $\mathfrak{C}$ in u_1 und u_2, und entsprechen diesen Punkten u'_1 und u'_2 in der Involution $\underline{\mathfrak{C}}$, so begrenzen die Strahlen $\overline{cu'_1}$ und $\overline{cu'_2}$ einen Winkelraum, der keinen reellen Punkt der Curve enthält, dieselbe ist ganz in dem anderen von den Geraden gebildeten Winkelraum enthalten. Die Geraden $\overline{cu'_1}$ und $\overline{cu'_2}$ sind gleichzeitig Tangenten der Curve.

Wir übergehen zur Construction der Tangente der Curve 4. Ordnung in einem Punkte x derselben. Dieser sei mittels der Tangente $\overline{t_1 t_2}$ von $\mathfrak{K}$ construirt, und x' sei ein zweiter, mittels einer zweiten Tangente $\overline{\alpha'\eta'}$ von $\mathfrak{K}$ construirter Punkt, welche die erstere in τ treffen mag, Fig. 8. Es schneidet dann $\overline{cx}$ und $\overline{cx'}$ die Gerade $\mathfrak{C}$ in den Punkten y und y', welche den Schnittpunkten η und η' der beiden oben erwähnten Tangenten in der Involution $\underline{\mathfrak{C}}$ entsprechen. Da die Tangenten $\overline{t_1 t_2}$ und $\overline{\alpha'\eta'}$ des Kegelschnittes $\mathfrak{K}$ von $\overline{cy}$ und $\overline{cy'}$ in den Punkten α und α' getroffen werden, welche zu y, respective y' harmonisch zugeordnet sind in Bezug auf cx, beziehungsweise cx', so werden $\overline{t_1 t_2}$ und $\overline{\alpha'\eta'}$ Polaren von y und y sein in Bezug auf einen Kegelschnitt V, der durch c, x, x' geht und auf $\mathfrak{C}$ die Involution inducirt, welche durch $y\eta$, $y'\eta'$ bestimmt ist. Der Schnittpunkt τ der Geraden $\overline{\alpha'\eta'}$ und $\overline{t_1 t_2}$ ist mithin der Pol von $\mathfrak{C}$ in Bezug auf den Kegelschnitt V. Dieser Kegelschnitt kann ausser x und x' keinen Punkt mit der Curve gemeinschaft-

lich haben. Denn hätte er noch einen Punkt x'' mit der Curve gemein, und schnitte $\overline{cx''}$ die Gerade $\mathfrak{C}$ in y'', welchem Punkte η'' in $\underline{\mathfrak{C}}$ entspricht, wäre ferner α'' der zu y'' in Bezug auf $c\,x''$ harmonisch zugeordnete Punkt, so müsste $\overline{\alpha''\eta''}$ Tangente des Kegelschnittes $\mathfrak{K}$ sein und als Polare des Punktes y'' in Bezug auf V durch τ gehen, es giengen somit drei Tangenten eines Kegelschnittes durch einen Punkt.

Hieraus ersieht man deutlich, dass die auf $\mathfrak{C}$ befindlichen imaginären Punkte der Curve 4. Ordnung Doppelpunkte sind, denn ein durch dieselben und den reellen Doppelpunkt gehender Kegelschnitt schneidet die Curve nur noch in zwei Punkten.

Lassen wir den Punkt x' mit dem Punkte x zusammenfallen, so übergeht der Pol τ der Geraden $\mathfrak{C}$ in Bezug auf den Kegelschnitt V in den Berührungspunkt t der Tangente $\overline{t_1 t_2}$ des Kegelschnittes $\mathfrak{K}$. Der Kegelschnitt V also, der in t den Pol von $\mathfrak{C}$ besitzt, durch den Punkt c geht und die auf $\mathfrak{C}$ befindliche Involution zu der seinigen hat, geht auch durch x und berührt daselbst die Curve 4. Ordnung.

Die Curve 4. Ordnung mit einem reellen und zwei imaginären Doppelpunkten ist die Enveloppe von Kegelschnitten, welche durch die Doppelpunkte derselben gehen, und für die die Pole der, die imaginären Doppelpunkte enthaltenden, Geraden auf einem festen Kegelschnitte liegen.

Die Tangente des Punktes x ist als Tangente des bekannten Kegelschnittes V leicht zu construiren. Man ziehe $\overline{tx}$, welche Gerade in ζ die Gerade $\mathfrak{C}$ schneiden mögen, entspricht dann dem Punkte ζ der Punkt z in der Involution $\underline{\mathfrak{C}}$, so ist $\overline{zx}$ die Tangente der Curve.

Schneiden die Tangenten aus dem Punkte c an den Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ in λ und μ, und entsprechen diesen Punkten l und m auf $\mathfrak{C}$, so sind $\overline{cl}$ und $\overline{cm}$ die Doppelpunktstangenten der Curve in c. Wird der Doppelpunkt c von dem Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ eingeschlossen, so ist er ein isolirter Punkt der Curve.

Wir erkennen aus dem Voranstehenden zur Genüge, dass die Curven 4. Ordnung mit zwei imaginären und einem reellen Doppelpunkte sich von den Curven 4. Ordnung mit drei reellen Doppelpunkten dem Wesen nach nicht unterscheiden, dass sie

sich aber von den letzteren auch dadurch sondern lassen, dass sie stets zwei reelle Doppeltangenten besitzen.

3.

Wir haben gesehen, dass die Doppelpunktstangente mit der Curve 4. Ordnung noch einen Punkt gemeinschaftlich haben muss und können verlangen, dass dieser auch in den Doppelpunkt hineinfällt, wodurch dann die Doppelpunktstangente zur Wendetangente wird. Damit diess geschehe, muss der Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ die dem Doppelpunkte gegenüberliegende Seite in einem Punkte derart schneiden, dass die Verbindungslinie desselben mit dem Doppelpunkte Tangente des Kegelschnittes $\mathfrak{K}$ in dem Schnittpunkte wird. Sollen daher in einem Doppelpunkte zwei Wendepunkte vereinigt sein, so muss dieser der Pol der gegenüberliegenden Seite des Doppelpunktsdreieckes für den Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ sein. Hieraus folgt, dass wir nicht verlangen können, dass die Curve 4. Ordnung in den Doppelpunkten sechs Wendepunkte besitzt, wohl können wir diess aber durch specielle Wahl der Lage der Wendetangenten im Doppelpunkte bewirken.

Seien vorerst Fig. 12 die drei Doppelpunkte $a\ b\ c$ reell, und nehmen wir die Wendetangenten im Doppelpunkte a so an, dass sie $\overline{ab}$ und $\overline{ac}$ harmonisch trennen und die Seite $\overline{bc}$ in v_1 und v_2 treffen, dann wird b für jeden Kegelschnitt, der in v_1 und v_2 die Geraden $\overline{av_1}$ und $\overline{av_2}$ berührt, der Pol von $\overline{bc}$ sein. Die Curve 4. Ordnung, welche daher einem solchen Kegelschnitte $\mathfrak{K}$ entspricht, besitzt auch in b zwei Wendepunkte, und die Wendetangenten gehen nach den Schnittpunkten $w_1 w_2$ des Kegelschnittes $\mathfrak{K}$ mit $\overline{ac}$.

Da aber auch c der Pol von $\overline{ab}$ in Bezug auf $\mathfrak{K}$ ist, so enthält auch c zwei Wendepunkte. Die Curve besitzt daher in jedem Doppelpunkte zwei Wendepunkte; sie möge W^4 heissen.

Da der Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ dem Dreieck abc conjungirt ist, wird (bei reellen Doppelpunkten) die Curve stets einen isolirten Punkt und wenigstens zwei ins Unendliche gehende Äste besitzen, und keine reellen Doppeltangenten haben.

Sind zwei Doppelpunkte der Curve 4. Ordnung imaginär, so können wir trotzdem die Lage des Kegelschnittes $\mathfrak{K}$ angeben, damit für denselben die entsprechende Curve in allen Doppel-

punkten Wendepunkte besitzt. Es muss der reelle Doppelpunkt c der Pol der Geraden 𝔊 sein, welche die imaginären Doppelpunkte enthält, und die Schnittpunkte u_1 und u_2 des Kegelschnittes 𝔎 mit 𝔊, Fig. 13, müssen ein entsprechendes Paar der Involution sein, weil dann die imaginären Doppelpunkte diese harmonisch trennen, also in Bezug auf 𝔎 conjungirt sind. Der Punkt c liegt also immer ausserhalb des Kegelschnittes 𝔎 und 𝔊 schneidet letzteren immer reell, die Curve besitzt mithin stets zwei in reellen Punkten berührende Doppeltangenten. Die Schnittpunkte der Doppeltangenten σ und σ_1 liegen auf 𝔊 und werden von u_1 und u_2 harmonisch getrennt, gehören überdiess der Involution $\underline{𝔊}$ an.

Da der Kegelschnitt 𝔎 dem Dreiecke, welches die Doppelpunkte einer Curve W^4 bilden, conjungirt ist, so ist er durch zwei seiner Tangenten eindeutig bestimmt, mithin ist eine Curve 4. Ordnung mit Wendepunkten in den bekannten Doppelpunkten durch zwei Punkte oder einen Punkt und eine Doppelpunktstangente bestimmt.

Wir abstrahiren davon, dass die Doppelpunkte a und b reell sind, und setzen nur, Fig. 13, den Doppelpunkt c und die, die anderen zwei Doppelpunkte enthaltende, Gerade 𝔊 reell voraus.

Schneidet dann die Tangente des Punktes t des Kegelschnittes 𝔎 die Gerade 𝔊 in η, und entspricht diesem Punkte y, wird ferner $\overline{cy}$ von der Tangente $\overline{t\eta}$ in α getroffen, so ist der Curvenpunkt x dem Punkte c in Bezug auf α und y harmonisch zugeordnet. Von dem Punkte η geht noch eine zweite Tangente an den Kegelschnitt 𝔎, welche in t_1 berührt und $\overline{cy}$ in β schneidet, mithin den zweiten Punkt x_1 auf $\overline{cy}$ bestimmt. Da die Punkte $cx\alpha y$; $cx_1\beta y$ und $cy\alpha\beta$ je vier harmonische Punkte sind, so sind es auch die Punkte $cy\,xx_1$. Da die Berührungspunkte t und t_1 der Tangenten aus η auf einer Geraden aus c liegen und von dem Punkte c durch die Gerade 𝔊 harmonisch getrennt werden, so schneiden einander $\overline{tx}$ und $\overline{t_1x_1}$ in einem Punkte ζ von 𝔊. Ent$_1$spricht daher diesem Punkte in $\underline{𝔊}$ der Punkt z, so sind $\overline{zx}$ und $\overline{zx_2}$ die Tangenten der Punkte x und x_1.[1]

---

[1] Prof. E. Weyr: „Über rationale ebene Curven 4. Ord. deren Doppelpunktstg. u. s. w.“ Sitzungsb. vom 6. März 1873, in welchem die obigen Resultate auf analytischem Wege gefunden sind und sodann auf die Lemniscate angewendet wurden.



Man kann die beiden Theile der Curve W^4, welche die Punkte x und x_1 enthalten, als collineare Bilder von einander betrachten, indem man c zum Centrum, $\mathfrak{C}$ zur Achse einer involutorischen Collineation macht. Sind die anderen Doppelpunkte reell, so zeigen diese ein analoges Verhalten. Wenn zwei Doppelpunkte imaginär sind, so liegt die Curve W^4 ganz in dem Winkelraume, in welchem der Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ sich befindet.

Wir wollen die Curve W^4 in dem Falle näher betrachten, wenn zwei ihrer Doppelpunkte die imaginären Kreispunkte ihrer Ebene werden. Ist von einer solchen Curve c der reelle Doppelpunkt, eine der Wendetangenten $\overline{cu_1}$ in demselben und ein Punkt x gegeben, so ist diese nach Früherem bestimmt. Die zweite Wendetangente in c ist senkrecht zu $\overline{cu_1}$ und der Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ soll beide Wendetangenten in ihren Schnittpunkten mit der Geraden $\mathfrak{C}$, die die imaginären Doppelpunkte enthält, berühren, ist mithin eine gleichseitige Hyperbel, deren Asymptoten $\overline{cu_1}$ und $\overline{cu_2}$ sind. Da $\mathfrak{C}$ die unendlich ferne Gerade der Ebene ist, so kann W^4 keinen reellen Punkt im Unendlichen haben (Seite 15).

Um die gleichseitige Hyperbel zu bestimmen bemerken wir, dass die in der Mitte α von $\overline{cx}$ errichtete Senkrechte auf $\overline{cx}$ Tangente derselben ist. Um weitere Punkte der Curve zu erhalten, brauchen wir blos die Tangente auf der gleichseitigen Hyperbel fortgleiten zu lassen, von c aus auf dieselbe immer das Perpendikel zu fällen und um seine eigene Länge über den Fusspunkt hinaus zu verlängern.

Da die Fusspunktscurve einer gleichseitigen Hyperbel für ihren Mittelpunkt eine Lemniscate ist, so erhalten wir den bekannten Satz:

„Dass die Lemniscate eine Curve 4. Ordnung ist, welche die Kreispunkte der Ebene zu Doppel- und Wendepunkten hat und im reellen Doppelpunkte aufeinander senkrechte Wendetangenten besitzt.“

Die oben erwähnten Theile der Curve W^4, welche collineare Bilder von einander sind, werden bei der Lemniscate congruente Theile, da die Collineationsaxe ins Unendliche rückte. Jede Gerade, die durch den Doppelpunkt c geht, trifft die Lemniscate in zwei Punkten, die von c gleich weit abstehen. c ist der Mittelpunkt der Lemniscate, jede durch ihn gehende Gerade heisst

Durchmesser, die Tangenten in den Endpunkten eines Durchmessers sind einander parallel, da sie durch denselben Punkt der unendlich fernen Geraden gehen.

Da der Berührungspunkt t der Tangente der Hyperbel, welche dem Punkte x entspricht, die Mitte der Strecke $\overline{12}$, ist, welche auf ihr durch die Wendetangenten $\overline{cu_1}$ und $\overline{cu_2}$, Fig. 14, abgeschnitten wird, so ist die Gerade $\overline{tx}$ die Normale des Punktes x.

Wie aus dem allgemeinen Satze (Seite 381) folgt oder sich hier direct ergibt, da $\overline{tx} = \overline{tc}$ ist:

I s t die Lemniscate die Enveloppe von Kreisen, deren Mittelpunkte auf einer gleichseitigen Hyperbel liegen und deren Peripherien durch den Mittelpunkt dieser Hyperbel gehen.

Da die Scheitel der Lemniscate vom Mittelpunkte der gleichseitigen Hyperbel doppelt so weit abstehen als die der Hyperbel, so haben beide dieselben Fokalpunkte.

Dass das collineare Bild einer Lemniscate eine Curve W^4 mit zwei imaginären und einem reellen Doppel- und Wendepunkte ist, erkennt man ohne weiters, es lässt sich aber auch zeigen, dass jede Curve W^4, mit einem reellen und zwei imaginären Doppel- und Wendepunkte, als eine Lemniscate collinear abgebildet werden kann. Sei Fig. 15 eine solche Curve W^4 durch den Doppelpunkt c, die auf der Geraden $\mathfrak{C}$ befindliche Involution $(u_1\, u_2,\, y\eta)$, die Wendetangente $\overline{cu_1}$ und einen Punkt x bestimmt. Die über $u_1 u_2$ und $y\eta$ beschriebenen Halbkreise schneiden einander in o, welchen Punkt man als Collineationscentrum annehmen kann, die Gerade $\mathfrak{C} = U$ möge der unendlich fernen Geraden des anderen Systems entsprechen und auf $\overline{oc}$ soll dem Punkte c der Punkt c' zugeordnet sein. Durch diese Annahmen ist die Collineation vollständig bestimmt, und die aus c' zu $\overline{ou_1}$, $\overline{ou_2}$, $\overline{oy}$, $\overline{o\eta}$ gezogenen parallelen Geraden treffen die Strahlen $\overline{cu_1}$, $\overline{cu_2}$, $\overline{cy}$, $\overline{c\eta}$ in den Punkten 1, 2, 3, 4 der Collineationsaxe C. Dem Punkte x wird sodann ein Punkt x' entsprechen und die Curve, welche $\overline{c'1}$ $\overline{c'2}$ zu Wendetangenten in c hat, auf der unendlich fernen Geraden, die Doppelpunkte der durch $\overline{c1}$, $\overline{c2}$, $\overline{c3}$, $\overline{c4}$ bestimmte circulare Involution zu Doppelpunkten besitzt, ist eine Lemnis-

cate und das collineare Bild der ursprünglichen Curve W^4, da die Constructionen beider collineare Bilder von einander sind.

Es kömmt die Zuordnung der Collineation darauf zurück, einen beliebigen Kegelschnitt als eine gleichseitige Hyperbel abzubilden.

4.

Die bisher betrachteten Curven 4. Ordnung waren sämmtliche von der 6. Classe, da sechs Kegelschnitte einem Vierseit einzuschreiben möglich sind, welche einen anderen Kegelschnitt berühren. Geht aber der Kegelschnitt $\mathfrak{K}$, welcher die Curve 4. Ordnung bestimmt, durch eine Ecke des Doppelpunktsdreieckes, dann wird diese, als ein Theil eines Punktepaares des oben erwähnten Vierseites, als ein Kegelschnitt gelten müssen, welcher dem Vierseit einbeschrieben ist und den Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ berührt, so dass nur noch fünf eigentliche Kegelschnitte übrig bleiben, welche mithin fünf Geraden entsprechen, die durch einen Punkt gehen und Tangenten der Curve sind. Gleichzeitig wird der Doppelpunkt, durch welchen der Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ geht, zu einer Spitze der Curve, da die zwei Doppelpunktstangenten, welche den Tangenten aus dem Doppelpunkte an den Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ entsprechen, in eine zusammenfallen.

Die Curve 4. Ordnung besitzt also in diesem Falle stets eine reelle Spitze und ist von der fünften Classe, hat überdiess zwei reelle oder imaginäre Doppelpunkte. Die Anzahl der Doppeltangenten reducirt sich auf zwei.

Auf ähnliche Art erkennt man, dass die Curve 4. Ordnung auch von der 4. Classe wird, sobald der Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ durch zwei der Doppelpunkte geht, welche sich in Spitzen verwandeln, die reell oder imaginär sein können, während die Curve stets einen reellen Doppelpunkt und eine reelle Doppeltangente besitzt. Die Anzahl der Wendetangenten reducirt sich auf zwei, keiner der Wendepunkte kann aber in den reellen Doppelpunkt fallen, weil sonst der Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ eine Seite des Doppelpunktsdreieckes berühren müsste und die Curve nicht mehr von der vierten Ordnung wäre.

Diese Curven 4. Ordnung mit zwei Spitzen zeichnen sich durch die Reciprocität ihrer sämmtlichen Charaktere aus.

Geht der Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ durch alle drei Ecken des Doppelpunktsdreieckes, dann verwandeln sich diese in drei Spitzen der Curve 4. Ordnung, welche sich jetzt von der 3. Classe zeigt. Wir wollen sie S^4 nennen. Die Spitzentangenten in den Spitzen a und b sind, wie leicht einzusehen, die Kegelschnittstangenten in diesen Punkten selbst, während die Spitzentangente in der Spitze c von der Kegelschnittstangente dieses Punktes durch die Dreiecksseiten $\overline{ca}$, $\overline{cb}$ des Spitzendreieckes harmonisch getrennt ist. Die Schnittpunkte der Kegelschnittstangente in den Punkten a, b, c, Fig. 16, mit den gegenüberliegenden Seiten des Dreieckes abc liegen auf einer Geraden B, in $\lambda'\ \mu'\ \nu'$, woraus folgt, dass sich die drei Spitzentangenten der Curve S^4 in einem Punkte m durchschneiden.

Die Curve S^4 besitzt blos eine einzige stets reelle Doppeltangente.

Von den dem Spitzendreieck abc einbeschriebenen, den Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ doppelt berührenden Kegelschnitten sind drei in die Punktepaare a, b; b, c; a, c degenerirt, und blos ein eigentlicher Kegelschnitt K bleibt übrig. Sind die drei Spitzen reell, so kann dieser Kegelschnitt, da er dem Dreiecke abc einbeschrieben ist, welchem der Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ umschrieben ist, den letzteren nicht in reellen Punkten berühren, d. h. die Doppeltangente der Curve 4. Ordnung mit drei reellen Spitzen ist eine isolirte Tangente.

Die Construction des Kegelschnittes K, welcher den Bestimmungskegelschnitt $\mathfrak{K}$ der Curve S^4 doppelt berührt, ist bei reellen Spitzen folgende: Man suche zu den Schnittpunkten der Kegelschnittstangenten in den Spitzen abc mit den gegenüberliegenden Seiten (den Punkten $\lambda'\ \mu'\ \nu'$) die in Bezug auf die auf derselben Geraden gelegenen Eckpunkte des Spitzendreieckes harmonisch zugeordneten Punkte $\lambda\ \mu\ \nu$, so ist der in den Punkten $\lambda\ \mu\ \nu$ die Dreiecksseiten berührende Kegelschnitt K mit $\mathfrak{K}$ in doppelter Berührung. Man überzeugt sich leicht, dass die, auf der, die Punkte $\lambda'\ \mu'\ \nu'$ enthaltenen, Geraden B, durch den Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ hervorgerufene Involution dieselbe ist, welche K auf dieser Geraden inducirt, und dass der Pol β von B in Bezug auf den Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ derselbe ist, wie in Bezug auf den Kegelschnitt K. Der Pol β ergibt sich als der Schnittpunkt der Geraden $\overline{a\lambda}$, $\overline{b\mu}$ und $\overline{c\nu}$.

Die dem Kegelschnitte K entsprechende Gerade D, welche Doppeltangente der Curve 4. Ordnung S^4 ist, ergibt sich als die Verbindungslinie der Berührungspunkte λ und μ des Kegelschnittes K auf den Dreiecksseiten $\overline{bc}$ und $\overline{ac}$, sie geht auch durch den Punkt ν', in welchem B von der Seite $\overline{ab}$ getroffen wird.

Wir sind nach den Erörterungen auf Seite 14 im Stande, auf der Doppeltangente D der Curve S^4 die Punktinvolution anzugeben, welche die Berührungspunkte bestimmt. Um vor allem die aus dem Punkte ν', in welchem D die Seite $\overline{ab}$ trifft, Fig. 16, an den Kegelschnitt K gehende, zweite Tangente zu finden, beachten wir, dass die Strahlen $\overline{\beta\mu}$ und $\overline{\beta\mu'}$ in Bezug auf den Kegelschnitt K einander conjungirt sind und da die Tangente $\overline{\nu'\nu}$, durch den Schnittpunkt des Strahles $\overline{\beta\mu}$ mit der Tangente $\overline{c\lambda}$ von K geht, so muss die zweite Tangente durch den Punkt α_1 von $\overline{c\lambda}$ gehen, in welchem $\overline{\beta\mu'}$ diese Gerade trifft, denn es liegt ν' auf der Polare des Punktes β.

Die Gerade $\overline{\nu'\alpha_1}$ trifft $\overline{c\nu}$ in dem Punkte n, in welchem sie von dem Kegelschnitte K berührt wird, da $\overline{\beta\nu c}$ die Polare von ν' in Bezug auf K ist. Schneiden wir nun die Strahleninvolution des Punktes β, welche der Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ oder K daselbst hervorruft und die durch die zwei Strahlenpaare $\overline{\beta\nu'}$ $\overline{\beta\nu}$, $\overline{\beta\mu'}$ $\overline{\beta\mu}$ bestimmt ist, mit der Tangente $\overline{\nu' n}$ des Kegelschnittes K in den Punkten $\nu'\, n\, \alpha_1\, \alpha_2$, und projiciren diese aus c auf die Gerade D, so ist die erhaltene Involution diejenige, deren Doppelpunkte die Berührungspunkte der Doppeltangente bestimmen. Trifft $\overline{c\alpha_2}$ und $\overline{cn}$ die Gerade D in λ_1 respective ν_1, so ist die Involution durch $\nu'\,\nu_1$, $\lambda\,\lambda_1$ bestimmt.

Aus dem Viereck $c\mu'\nu b$ folgt, dass die Punkte $b\alpha_1 c\lambda$ vier harmonische Punkte sind, also sind auch ihre Projectionen aus α_2 auf die Gerade D die Punkte $\mu\nu'\lambda_1\lambda$ vier harmonische Punkte. Da ferner $cb\lambda'\lambda$ vier harmonische Punkte sind, die Projectionen der Punkte $c\, b\, \lambda$ aus a auf die Punkte $\mu\, \nu'\, \lambda$ der Geraden D fallen, so geht $\overline{a\lambda'}$ durch λ_1. Zu der durch die Punkte $\nu'\nu_1\, \lambda\lambda_1$ bestimmten Involution gehört aber auch das Punktepaar $\mu\,\mu_1$, wenn μ_1 der Schnittpunkt der Spitzentangente in b mit der Doppeltangente ist.

Sind die drei Spitzen einer Curve 4. Ordnung alle reell, so schneiden die Spitzentangenten und die den betreffenden Spitzen gegenüberliegenden Seiten

des Spitzendreieckes die Doppeltangente der Curve in drei Punktepaaren derjenigen Involution, welche die Berührungspunkte auf der letzteren bestimmt.

Sobald zwei der Spitzentangenten in den bekannten Spitzen gegeben sind, wodurch die dritte Spitzentangente mitbestimmt, ist es nach Fig. 16 möglich, die Doppeltangente sogleich zu construiren, und aus ihrer Lage gegen den Schnittpunkt m aller drei Spitzentangenten ersieht man, dass die obige Involution stets elliptisch sein muss, daher die Doppeltangente eine isolirte ist, wenn alle Spitzen reell sind.[1]

Versuchen wir die Construction des den Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ doppelt berührenden Kegelschnittes K unabhängig von den Geraden $\overline{ca}$ und $\overline{cb}$, so werden uns diese Betrachtungen am einfachsten dazu führen, den Kegelschnitt zu constuiren, wenn die Punkte a und b nicht reell sind. Der Kegelschnitt K berührt die Seite $\overline{ab}$ in dem Punkte ν, Fig. 17 oder Fig. 16, welcher dem Schnittpunkte ν' der Tangente des Punktes c in Bezug auf den Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ conjungirt ist. Die Gerade $\overline{c\nu}$ ist die Polare des Punktes ν' auch in Bezug auf K, den zu construirenden Kegelschnitt. Der Punkt m, Pol der Geraden $\overline{ab}$ in Bezug auf $\mathfrak{K}$, ist dem Punkte β harmonisch zugeordnet in Bezug auf $\nu\, c$ (da Fig. 16 $\mu'\mu\, ac$ vier harmonische Punkte sind), folglich der letztere durch den ersteren bestimmt. Sucht man nun die Polare B des Punktes β in Bezug auf den bekannten Kegelschnitt $\mathfrak{K}$, welche durch ν' geht und $\overline{c\nu}$ in β' treffen mag, so muss diese auch Polare für den Punkt β in Bezug auf den Kegelschnitt K sein und bestimmt diesen, da er auf ihr dieselbe Punktinvolution besitzen muss, die der Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ inducirt. Der zu ν in Bezug auf $\beta\beta'$ harmonisch zugeordnete Punkt n ist der zweite Schnittpunkt des Kegelschnittes K mit $\overline{c\nu}$ und die Doppeltangente D ergibt sich als die Polare des Punktes c in Bezug auf diesen Kegelschnitt K, muss also durch den Punkt ν_1 von $\overline{c\nu}$ gehen, welcher dem Punkte c in Bezug auf $\nu\, n$ harmonisch zugeordnet ist, und durch den Schnittpunkt ν', der Berührungssehne B beider Kegelschnitte, mit — ab.

Die erwähnten Constructionen lassen sich reell durchführen auch in dem Falle, dass zwei der Spitzen imaginär sind, wie

[1] Dr. E. Weyr: „Theorie der mehrdeutigen geom. Elementargebilde. I. Theil. Seite 141.

Fig. 17 veranschaulicht. Zu erwähnen wäre nur, dass, da m, der Pol der Geraden $\mathfrak{C}$, welche die imaginären Spitzen enthält, innerhalb des Kegelschnittes $\mathfrak{K}$ liegt, der Punkt β ausserhalb fallen muss, daher seine Polare B die Berührungssehne der Kegelschnitte $\mathfrak{K}$ und K den ersteren in zwei reellen Punkten 1 und 1′ trifft, welche aus c projicirt auf der Doppeltangente D die beiden reellen Berührungspunkte I und I' liefern.

Ist daher blos eine Spitze einer Curve 4. Ordnung und 3. Classe reell, so besitzt dieselbe stets eine in reellen Punkten berührende Doppeltangente.

Eine Curve 4. Ordnung mit drei Spitzen ist bereits durch die drei Spitzen, eine Spitzentangente und einen Punkt eindeutig bestimmt. Sind aber die drei Spitzen und zwei Punkte derselben gegeben, so sind vier Curven construirbar, welche diesen Bedingungen genügen, da durch drei Punkte vier Kegelschnitte gehen, welche zwei Gerade berühren.

Die Curve ist aber eindeutig bestimmt, sobald nebst der Doppeltangente die drei Spitzen gegeben sind. Für den Fall der reellen Spitzen zeigt Fig. 16 die Bestimmung des Kegelschnittes $\mathfrak{K}$ und mit ihm nach allgemeinen Principien die punktweise Construction der Curve. Wird die Doppeltangente der Curve die unendlich ferne Gerade der Ebene, so rücken λ', μ' und ν in die Mitten der Seiten des Spitzendreieckes, und der Schnittpunkt m der drei Spitzentangenten wird der Schwerpunkt des Spitzendreieckes. Fig 18 zeigt die Construction des Mittelpunktes M des Kegelschnittes $\mathfrak{K}$, durch den dann die Curve bestimmt wird. Ist das Spitzendreieck ein gleichseitiges, dann wird jede Spitzentangente, Fig. 19, auf der gegenüberliegenden Seite des Spitzendreieckes senkrecht stehen, die auf der unendlich fernen Doppeltangente von den Spitzentangenten und ihnen gegenüberliegenden Seiten ausgeschnittene Involution ist die circulare, daher ist die Curve 4. Ordnung eine Hypocycloïde. Denn:

„Die Curve 4. Ordnung mit drei reellen Spitzen, welche die unendlich ferne Gerade in den imaginären Kreispunkten berührt, ist eine Hypocycloïde,“ [1]

[1] Cremona: „Sur l'hypocycloïde à trois rebroussements“ im 64. Bande des Crelle'schen Journals. J. Steiner im 43. Bande desselben Journals.

und nach dem Satze auf Seite 28 enthält die obige Involution die Berührungspunkte zu Doppelpunkten, und sind diese die Kreispunkte der Ebene.

Sind die zwei Spitzen der Curve imaginär, Fig. 20, und die Doppeltangente bekannt, so kann man den Kegelschnitt K, welcher der Geraden D entspricht nach der auf Seite 13 angegebenen Methode construiren, und er schneidet $\overline{c\nu}$ (ν der zum Schnittpunkte ν' von D mit $\mathfrak{C}$ conjungirte Punkt) zum zweitenmale in n, welcher Punkt zu ν in Bezug auf c und ν_1, dem Schnittpunkte von D und $\overline{c\nu}$, harmonisch zugeordnet ist. Sucht man nun den Punkt β von $\overline{c\nu}$, welcher dem Punkte c in Bezug auf ν und ν_1 harmonisch zugeordnet ist, so ist seine Polare B in Bezug auf K die Berührungssehne, welche den Kegelschnitt K in den zwei Punkten 1 und 1′ trifft, in welchen $\mathfrak{K}$ den Kegelschnitt K berühren soll, und welche mit c den ersteren bestimmen, wodurch dann die punktweise Construction der Curve möglich ist.

Die Projectionen der Punkte 1 und 1′ aus c auf die Doppeltangente D bestimmen die Berührungspunkte auf derselben, diese sind durch $\nu'\nu_1$ harmonisch getrennt. Die Gerade $\overline{c1}$ trifft $\mathfrak{C}$ in einem Punkte, der dem Punkte c in Bezug auf $1, I$ harmonisch zugeordnet ist. Ähnliches gilt von $\overline{c2}$.

Noch eine specielle Curve dieser Gattung sei erwähnt, nämlich diejenige, welche die Kreispunkte der Ebene zu Spitzen besitzt. Für diese muss der Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ ein Kreis, Fig. 21, sein, der durch die reelle Spitze geht, und die Spitzentangenten gehen durch den Mittelpunkt m des Kreises. Ist ferner $\overline{c\xi}$ ein durch c gehender Strahl, so werden die zwei auf demselben befindlichen Punkte der Curve erhalten, indem man durch den conjungirten Punkt zum Schnittpunkte der Geraden $\overline{c\xi}$ mit der die Spitzen enthaltenden Geraden Tangenten an $\mathfrak{K}$ zieht, diese sind offenbar senkrecht zu $\overline{c\xi}$, und ihre Berührungspunkte t und r liegen auf der durch den Mittelpunkt m zu $\overline{c\xi}$ parallel gezogenen Geraden.

Trifft die Tangente des Punktes t die Gerade $\overline{c\xi}$ in α, so ist der Curvenpunkt x auf $\overline{c\xi}$ dadurch zu construiren, dass man $\overline{\alpha c} = \overline{\alpha x}$ macht. Auf Grund der Tangentenconstruction der Curven 4. Ordnung in einem bestimmten Punkte derselben ersehen

wir, dass $\overline{tx}$ die Normale der Curve in dem Punkte x ist. Da $\overline{tc} = \overline{tx}$ ist, so folgt wie auch aus dem allgemeinen Satze auf Seite 21:

Die Curve 4. Ordnung, welche eine reelle Spitze und die Kreispunkte der Ebene zu imaginären Spitzen besitzt, ist die Enveloppe von Kreisen, deren Mittelpunkte auf einem festen Kreise liegen und deren Peripherien durch einen festen Punkt dieses Kreises gehen. Derselbe ist die reelle Spitze der Curve.

Wird $\overline{mt}$ von der Tangente des Punktes x, welche auf $\overline{tx}$ senkrecht steht, in s getroffen, so ist das Dreieck txs mit dem Dreiecke tcr congruent und der dem ersteren umschriebene Kreis J ist congruent mit dem Kreise $\mathfrak{K}$. Der Mittelpunkt m' liegt in der Mitte von $\overline{ts}$, die Kreise $\mathfrak{K}$ und J berühren einander in t und da $\sphericalangle\, cmt = \sphericalangle\, tm'x$, so kömmt der feste Punkt x des Kreises J, wenn er ursprünglich auf c lag durch Abrollen des Kreises J auf dem Kreise $\mathfrak{K}$ in die verzeichnete Lage, sobald der Kreis J den Bogen $\overset{\frown}{ct}$ abwickelte.

Die Curve 4. Ordnung, welche eine reelle Spitze und die Kreispunkte der Ebene zu imaginären Spitzen hat, ist eine Epicycloïde, erzeugt durch das Abrollen eines Kreises auf einem anderen Kreise von gleichem Halbmesser.

Die Figur zeigt auch die Construction der Doppeltangente, und es ergibt sich aus den allgemeinen Betrachtungen mit Leichtigkeit, dass der mit $\overline{cm}$ um c beschriebene Kreis den Kreis $\mathfrak{K}$ in den Punkten 1, 1′ trifft, deren Verbindungslinie die Berührungssehne B liefert, nebstbei schneidet $\overline{c1}$ und $\overline{c1'}$ den construirten Kreis in den Punkten I und I', welche die Berührungspunkte der Doppeltangente sind. Der Kegelschnitt K ist eine Parabel, deren Brennpunkt c und Leitlinie die Doppeltangente D ist.

Ähnliche Betrachtungen, wie sie auf Seite 25 angestellt wurden, zeigen, dass jede Curve 4. Ordnung mit drei reellen Spitzen einer dreispitzigen Hypocycloïde collinear zugeordnet werden kann, und dass eine Curve 4. Ordnung mit einer reellen und zwei imaginären Spitzen als das collineare Bild einer einspitzigen Epicycloïde angesehen werden kann. So dass die

Curven 4. Ordnung 3. Classe nur collineare Bilder der cyclischen Curven 4. Ordnung sind.

Es möge noch erwähnt werden, dass die den hier durchgeführten Constructionen dual gegenüberstehenden zu Curven 4. Classe und 6. Ordnung mit 4 Doppelpunkten und 3 Doppeltangenten führen, durch Specialisirung sich die Ordnungszahl auf fünf, vier drei reducirt, man also die Curven 3. Ordnung 4. Classe durch ihre Tangenten construiren kann. Die letsteren Curven erhält man aber auch direct durch Punkte derselben, wenn der Kegelschnitt 𝔎 eine der Seiten des zur Construction der Curve verwendeten Dreieckes berührt. Dem Wesen nach ist dann die Construction der Curven 3. Ordnung mit einem Doppelpunkte dieselbe, welche Dr. E. Weyr in der „Theorie der mehrdeutigen geom. Elementargebilde aufstellt.

ANHANG.

Auf Grund der vorangehenden Constructionen können wir die Curven 4. Ordnung folgendermassen in übersichtliche Gruppen zusammenstellen:

I. Curven 4. Ordnung, 6. Classe:
- *a)* mit 4 reellen Doppeltangenten,
- *b)* mit 2 reellen und 2 imaginären Doppeltangenten,
- *c)* mit 4 imaginären Doppeltangenten.

II. Curven 4. Ordnung, 5. Classe:
- *a)* mit 2 reellen Doppeltangenten,
- *b)* mit 2 imaginären Doppeltangenten.

III. Curven 4. Ordnung, 4. Classe, mit einer stets reellen Doppeltangente.

IV. Curven 4. Ordnung, 3. Classe, mit einer stets reellen Doppeltangente.

Die Curven der Gruppen *Ia*, *Ic*, *IIb* haben stets reelle Doppelpunkte, während die übrigen paarweise imaginäre Doppelpunkte oder Spitzen besitzen können. Auch sieht man zu Folge der Bemerkung auf Seite 12, dass die Curven der Gruppe *Ic* und *IIb* stets wenigstens zwei ins Unendliche gehende Äste besitzen

müssen, daher jede Gerade ihrer Ebene in wenigstens zwei reellen Punkten schneiden.

Betrachten wir die möglichen verschiedenen Lagen, welche der Kegelschnitt $\mathfrak{K}$ gegen das Doppelpunktsdreieck haben kann, und welche durch Collineation in einander nicht überführbar sind, so können wir die obigen Gruppen in folgende Gattungen eintheilen:

I. Curven 4. Ordnung, 6. Classe:

a) Mit 4 reellen Doppeltangenten und

1. keinem isolirten Punkt, und aus keinem Doppelpunkte gehen Tangenten an die Curve, Fig. 2 und 4;
2. keinem isolirten Punkte, und aus allen Doppelpunkten gehen Tangenten an die Curve;
3. einem isolirten Punkte und aus allen Doppelpunkten gehen Tangenten an die Curve;
4. zwei isolirten Punkten und
5. drei isolirten Punkten, daher aus allen Doppelpunkten Tangenten an die Curve gehen.

Zu dieser Gruppe gehören noch 8 Gattungen solcher Curven, welche in den Doppelpunkten einen oder zwei Wendepunkte besitzen.

b) Mit 2 reellen, 2 imaginären Doppeltangenten und:

1. reellen Tangenten im reellen Doppelpunkte, von dem aus keine Tangenten an die Curve sich ziehen lassen;
2. reellen Tangenten im reellen Doppelpunkte, von dem aus Tangenten an die Curve gehen, welche einen Winkelraum einschliessen, der keinen reellen Punkt der Curve enthält;
3. imaginäre Tangenten im reellen Doppelpunkte, von dem keine reellen Tangenten an die Curve gehen;
4. imaginären Tangenten im reellen Doppelpunkte, von dem reelle Tangenten an die Curve gehen, die einen Winkel einschliessen, welcher den reellen Theil der Curve ganz enthält;

5. Wendepunkten in dem reellen und den imaginären Doppelpunkten (Lemiscatenlinien), Fig. 13 und 14.

In diese Gruppe gehören dann noch 2 Gattungen von Curven, die im reellen Doppelpunkte entweder einen oder zwei Wendepunkte besitzen.

c) Mit 4 imaginären Doppeltangenten und

1. keinem isolirten Punkte, aber blos aus einem Doppelpunkte gehen Tangenten an die Curve;
2. keinem isolirten Punkte und aus zwei Doppelpunkten gehen Tangenten an die Curve;
3. einem isolirten Punkte, und aus zwei Doppelpunkten gehen Tangenten an die Curve, Fig. 5;
4. Wendepunkten in allen Doppelpunkten, Fig. 12.

In diese Gruppe gehören noch weitere 9 Gattungen von Curven, welche in den Doppelpunkten einen oder zwei Wendepunkte besitzen.

II. Curven 4. Ordnung, 5. Classe, mit 1 Spitze:

a) Mit 2 reellen Doppeltangenten und

1. 2 reellen Doppelpunkten und Doppelpunktstangenten;
2. einem isolirten Punkte;
3. zwei isolirten Punkten, bei allen drei Gattungen gehen aus der Spitze zwei reelle Tangenten an die Curve;
4. zwei imaginären Doppelpunkten, und aus der Spitze gehen keine Tangenten an die Curve;
5. zwei imaginären Doppelpunkten, und aus der Spitze gehen Tangenten an die Curve, welche den Winkelraum abgrenzen, der den reellen Theil der Curve enthält.

Dazu kommen noch 3 Gattungen von Curven, welche in den reellen Doppelpunkten einen oder zwei Wendepunkte besitzen.

b) Mit 2 imaginären Doppeltangenten und

1. in den Doppelpunkten keine Wendepunkte;
2. in einem Doppelpunkte einen Wendepunkt;

3. in beiden Doppelpunkten je einen Wendepunkt, von der Spitze gehen bei allen drei Gattungen Tangenten an die Curve.

Es ist selbstverständlich, dass von jedem reellen Doppelpunkte dieser Curven stets eine Tangente an dieselbe geht.

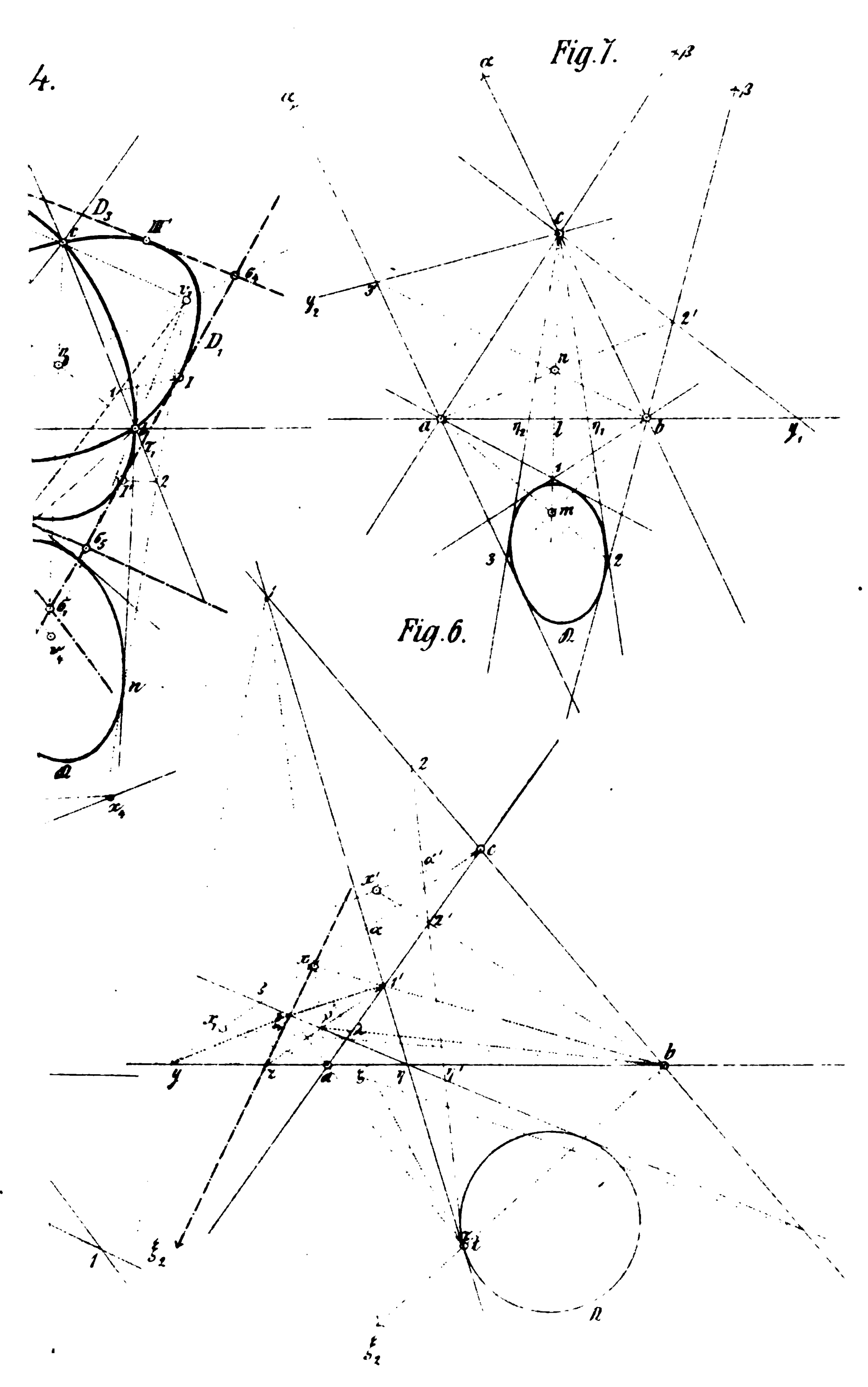
III. Curven 4. Ordnung, 4. Classe, mit 1 Doppeltangente, 1 Doppelpunkt und zwei

1. reellen Spitzen und reellen Tangenten im Doppelpunkte;
2. reellen Spitzen und isolirtem Punkte;
3. imaginären Spitzen und reellen Doppelpunktstangenten;
4. imaginären Spitzen und isolirtem Punkte.

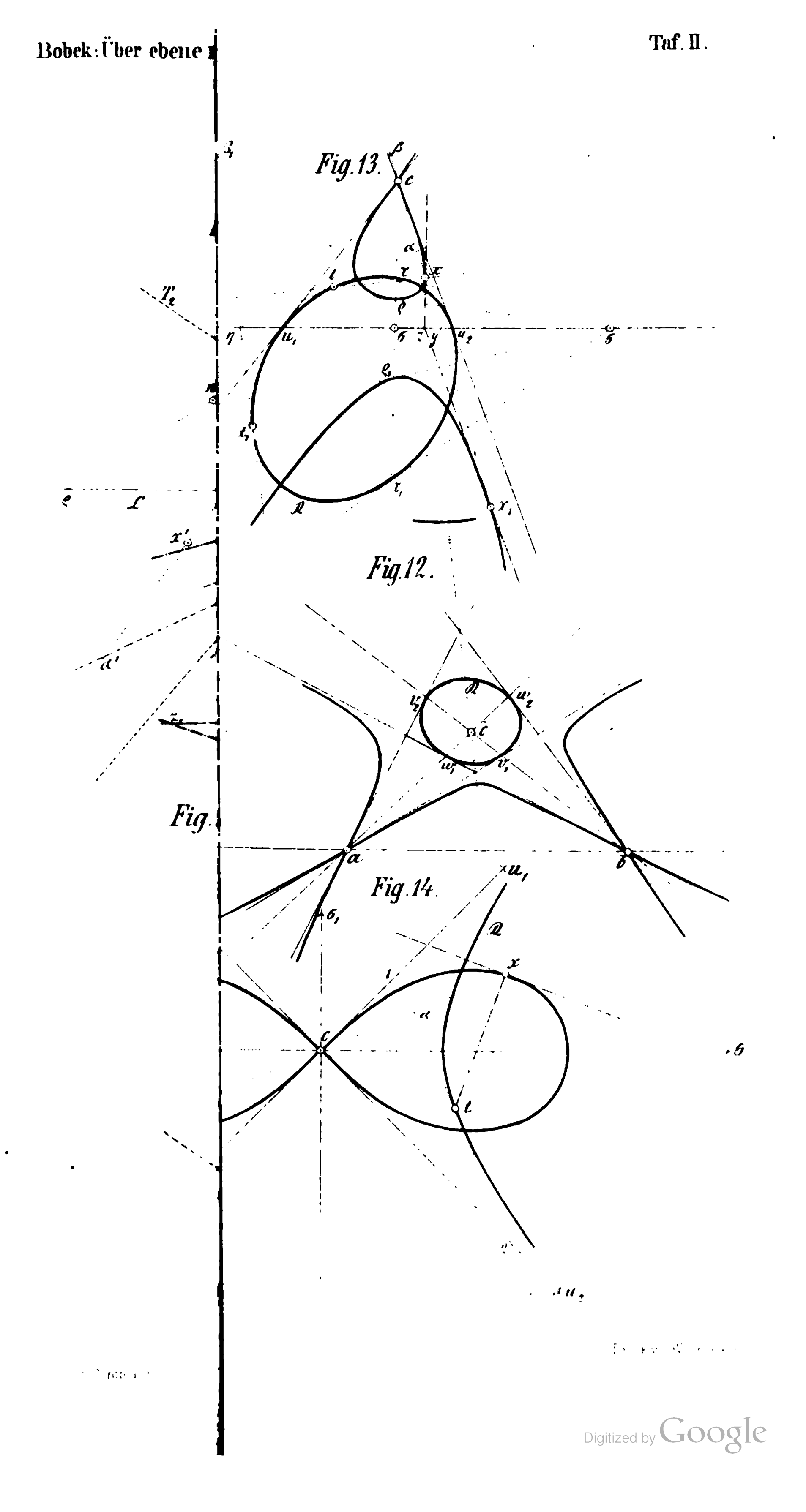
IV. Curven 4. Ordnung, 3. Classe, mit 1 Doppeltangente und

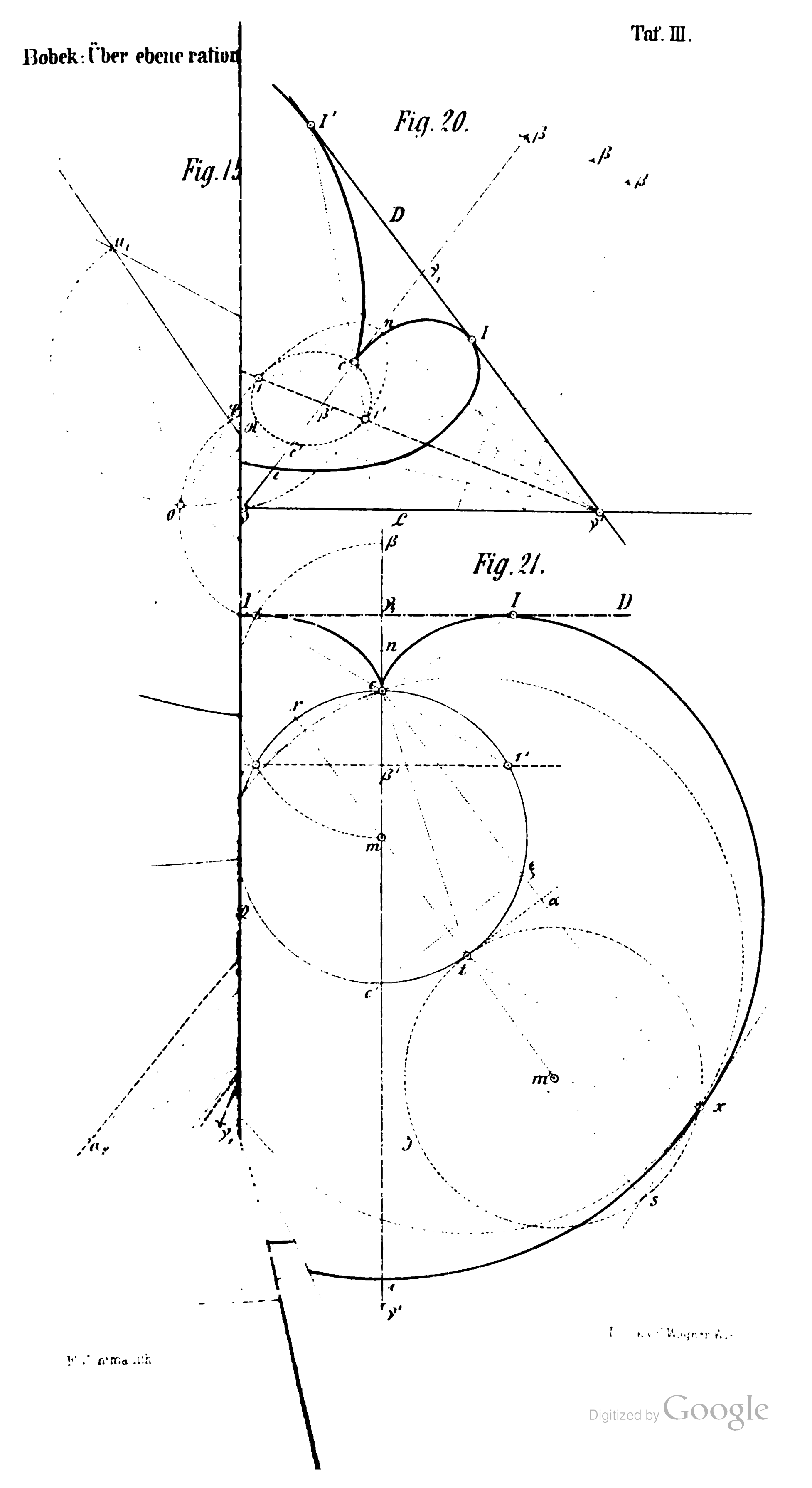
1. drei reellen Spitzen (Collinearfiguren der dreispitzigen Hypocycloïde) Fig. 16, 18, 19;
2. zwei imaginären einer reellen Spitze (Collinearfiguren einer einspitzigen Epicycloïde) Fig. 17, 20, 21.

Die vorstehenden 50 Gattungen der Curven 4. Ordnung vom Geschlechte Null sind durch Collineation in einander nicht überführbar. Die Lage des Bestimmungskegelschnittes zum Doppelpunkts- (Spitzen-) Dreiecke ergibt sich mit Leichtigkeit. Aus jeder der Gattungen lässt sich durch Collineation eine beträchtliche Anzahl von Arten ableiten, die von einander nur in Bezug auf die Zahl und Art der im Unendlichen befindlichen Punkte sich unterscheiden.



Druck v. J. Wagner Wien


Fig. 13.
Fig. 12.
Fig. 14.
Fig.


Fig. 20.
Fig. 19
Fig. 21.
D
I
I'
L
n
m
t
x
s
a
r
c

Beiträge zur Kenntniss der elastischen Nachwirkung, I.

Von **Heinrich Streintz** in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1879.)

In meiner, im Jahre 1874 erschienenen Abhandlung: „Über die Dämpfung der Torsionsschwingungen von Drähten“[1] habe ich zuerst darauf hingewiesen, dass das logarithmische Decrement eines Drahtes, der durch ein Gewicht gespannt und in Torsionsschwingungen versetzt wird, um so kleiner wird, je länger der Draht schwingt, und dass die Abnahme mit wachsender Zeit geringer wird. Diese Erscheinung habe ich als Accommodation an die Schwingungsbewegung bezeichnet. Ich untersuchte damals das logarithmische Decrement unter verschiedenen Verhältnissen, welchen der Draht unterworfen werden kann, woraus sich wichtige Resultate für die elastische Nachwirkung ableiten liessen.

Nachdem die Accommodation grosse Veränderungen in den Werthen des logarithmischen Decrementes verursacht, so erschienen alle Beobachtungen durch dessen störenden Einfluss getrübt, und es gelang desshalb in einigen Fällen nur auf Umwegen, die Abhängigkeit des Decrementes von den anderen beeinflussenden Umständen, wie Länge, Querschnitt und Temperatur des Drahtes, Trägheitsmoment des angehängten Gewichtes etc., zu ermitteln. Manche meiner Beobachtungen sind so sehr durch den Einfluss der Accommodation entstellt, dass die gesuchte Erscheinung nicht einmal qualitativ hervortreten konnte.

Ich meine damit die Abhängigkeit des Decrementes beim Eisen- und Platindrahte von der Temperatur; die Erklärung oder Entschuldigung für diese Mängel liegt darin, dass ich meine Untersuchungen mit der Erforschung der Abhängigkeit von der Temperatur begonnen hatte, und man damals von einer Accommodation überhaupt noch nichts wusste.

---

[1] Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. Bd. LXIX, März-Heft.

Die Unabhängigkeit des L (durch diesen Buchstaben will ich, wie in der früheren Abhandlung abkürzungsweise das logarithmische Decrement bezeichnen) von der Amplitude der Schwingungen (innerhalb der von mir eingehaltenen Grenze), der Spannung, der Länge, dem Durchmesser des Drahtes, des Trägheitsmomentes des angehängten Gewichtes etc. konnte ich trotz des Auftretens der Accommodation mit genügender Sicherheit erkennen, so dass ich heute, nachdem verschiedene andere Forscher und ich selbst die Beobachtungen wiederholt und verfeinert haben, dieses Gesetz vollends aufrechthalten kann.

Die umfangreichsten und am meisten mit den meinen verwandten Arbeiten wurden von Pisati,[1] früher Professor an der Universität zu Palermo, jetzt in Rom, und von Paul Schmidt[2] in Breslau geliefert. Letztere Arbeit ist eine Inauguraldissertation.

Pisati's Arbeit ist mit grosser Ausdauer angestellt, umfasst ein reiches Beobachtungsmaterial, und hätte äusserst werthvolle Resultate geliefert, wären die Mittel der modernen physikalischen Forschung in Anwendung gebracht worden. In der gewählten Form lassen sie jedoch nicht einmal einen Vergleich mit anderen, z. B. meinen Arbeiten zu, sondern es müssen die Resultate unter Heranziehung aller verschiedenen Angaben, die glücklicherweise sehr sorgfältig gemacht sind, erst umgerechnet werden. Auch dann noch entbehren sie leider, nicht aus Mangel an persönlicher Aufmerksamkeit, sondern in Folge der längst ausser Gebrauch stehenden Methoden, der wünschenswerthen Genauigkeit, und kann ein Theil derselben überhaupt gar keine Verwendung finden.

Die Beobachtungen beziehen sich, insoweit sie überhaupt hierher gehören, nur auf die Abhängigkeit der Dämpfung von der Temperatur. Da nun kaum zu hoffen ist, dass in der nächsten Zeit wieder einer meiner werthen Fachgenossen so umfangreiche und zeitraubende Versuche über dieses so specielle Gebiet anstellen wird, da ferner Pisati's Arbeit erst durch die erwähnte Umrechnung und Sortirung brauchbar wird, diese aber ziemlich langwierig ist und ein inniges Vertrautsein mit dem 109 Grossoctav-Seiten umfassenden italienischen Originale voraussetzt, so glaube

[1] G. Pisati: „Sulla elasticità dei metalli a diverse temperature." Gazetta Chimica Italiana, t. VI 1876 et t. VII 1877.

[2] Über die innere Reibung fester Körper. Wied. Ann., Bd. I, S. 48 u. 241.

ich nichts Unnützes zu thun, wenn ich die Resultate meiner Umrechnung, die ich ursprünglich nur für mich selbst, zum Vergleiche mit meinen Beobachtungen durchgeführt, als Anhang dieser Abhandlung beifüge.

Die Arbeiten von Pisati und Schmidt wurden mir zur unmittelbaren Veranlassung, die eine so hervorragende Rolle spielende Accommodation eingehend zu erforschen. Ich untersuchte desshalb diese Erscheinung sowohl an den Torsionsschwingungen eines Drahtes, als auch an den langsamen (statischen) Bewegungen unbelasteter, tordirter Stäbe.

Es folgt nach Mittheilung dieser meiner Beobachtungen und einer Abschweifung auf die Schmidt'sche Arbeit, die Aufstellung eines Zusammenhanges zwischen einigen, in meiner ersten Abhandlung unabhängig von einander gefundenen Gesetzen der inneren Metalldämpfung, worauf der früher erwähnte Anhang die Abhandlung beschliesst.

A. Torsionsschwingungen.

Sämmtliche Beobachtungen wurden an ein und demselben weichen Eisendrahte ausgeführt, der ununterbrochen durch $3^1/_2$ Monate aufgehängt blieb. Während dieser Zeit sank das L, ausgedrückt in Brigg'schen Logarithmen, von 0·00547 auf 0·00156. Der Draht war übrigens schon vorher, ehe ich meine Beobachtungen begann, lange Zeit Torsionsschwingungen ausgesetzt gewesen. Die freie Länge desselben war 134 Ctm., der Durchmesser 0·54 Mm. Oben klemmte ich ihn in einem in die Wand eingelassenen Galgen zwischen zwei Messingplatten ein; unten war er umgebogen und in einen Messingstab eingelöthet, welcher an seinem unteren Ende eine abschraubbare, zum Auflegen der cylindrischen Bleigewichte dienende Messingscheibe trug. An dem Messingstabe war auch in einer beweglichen Fassung der zur Ablesung dienende Spiegel angebracht. Der Abstand des Spiegels von der Scala betrug 155·5 Ctm. Die Gewichte sammt Spiegel waren von einem weiten Kasten umgeben, der natürlich an der gegen das Fernrohr gekehrten Seite Glasverschluss hatte; oben konnten durch einen kreisförmigen Ausschnitt die Gewichte eingesenkt werden und durch zwei Schieber dieser Ausschnitt bis

auf eine kleine Öffnung, vom Querschnitte etwa eines Federkiels, in welcher der Draht spielte, geschlossen werden. Luftströmungen waren daher möglichst ausgeschlossen. Die Belastung durch die scheibenförmigen Gewichte war 4 Kgrm. Das Inbewegungsetzen und etwaige künstliche Dämpfen der Gewichte geschah mit einem Stücke zusammengedrehter Baumwolle; da es sich bei diesen Beobachtungen nie darum handelte, einen ganz bestimmten Torsionswinkel zu erzielen, diese Methode aber den Vortheil hatte, keine Transversalschwingungen zu erregen, so schien sie mir genügend.

Da der Draht von der ersten Beobachtung bis zur letzten ununterbrochen aufgehängt blieb, so bilden die gefundenen Werthe des L eine, wenigstens einigermassen zusammenhängende Beobachtungsreihe, und ich werde desshalb bei den einzelnen Beobachtungen angeben, wie viel Tage der Draht bereits aufgehängt war, in der Weise, dass ich den Tag des Aufhängens als den Tag 0 bezeichne; der Tag, an welchem der Draht riss, wo glücklicherweise die Beobachtungen auch schon vollendet waren, ist dann der 104. Tag.

Das L rechnete ich stets aus mindestens 25 und höchstens 31 aufeinander folgenden einfachen Schwingungen, und zwar so, dass ich das arithmetische Mittel nahm aus den 5 Werthen: $\frac{1}{10} \log. \frac{\varphi_n}{\varphi_m}$; $n = 1, 2, 3, 4, 5$; $m = 21, 22, 23, 24, 25$; oder, was dasselbe ist,

$$L = \frac{1}{50}\left[\sum_{n=1}^{n=5} \log. \varphi_n - \sum_{m=21}^{m=25} \log. \varphi_m\right].$$

L ist daher der genauer ermittelte Werth des logarithmischen Decrementes zweier aufeinander folgender gleichgerichteter Schwingungsbögen.

Da es nur auf die relativen Werthe ankommt, so unterlasse ich die Umrechnung von den Brigg'schen in die natürlichen Logarithmen; auch gebe ich der einfachen Schreibeweise halber stets den mit 10^5 multiplicirten Werth des Decrementes an, und bezeichne ihn, da ja ein Zweifel unmöglich eintreten kann, auch durch L.

Die Temperatur des Beobachtungslocales änderte sich so langsam, dass der Einfluss der Temperaturänderung gegenüber

dem Einflusse der Accommodation in den Hintergrund trat; ich kann daher in den meisten Fällen von den Temperaturangaben absehen.

Ich wende mich nun zu den Beobachtungen, und stelle gleich das wichtigste Resultat der Schwingungsversuche an die Spitze.

1. Die Abnahme des L erfolgt anfänglich continuirlich, so dass jede folgende Beobachtung unter allen Umständen, wenn nur die Temperatur einigermassen gleich bleibt, ein kleineres L liefert; nach einiger Zeit tritt ein Zustand ein, bei welchem das L während mehrerer Stunden, auch wenn der Draht fortwährend Schwingungen ausführt, constant bleibt; wartet man jedoch längere Zeit, etwa mehrere Tage oder eine Woche, während der Draht stets in der gleichen Spannung erhalten wird, so findet man nach Ablauf dieser Zeit, auch ohne dass der Draht inzwischen Schwingungen ausgeführt, wieder ein kleineres L. Ist die Accommodation noch nicht sehr vollständig, so tritt neuerdings nach Wiederaufnahme der Schwingungen eine Abnahme des L ein, bis endlich nach einigen Stunden wieder ein für ein Zeitintervall von einigen Stunden constanter Werth eintritt. Ist der Draht schon sehr lange Schwingungen ausgesetzt gewesen, so ist eine Abnahme des L auch bei dem nach der Ruhe eingetretenen neuen Werthe oft nicht mehr zu bemerken.

Ich glaube den angeführten Thatsachen zufolge annehmen zu müssen, dass die Abnahme des L zwei Ursachen hat. Erstens rücken die Moleküle des Drahtes in Folge der Spannung auseinander, wodurch die innere Reibung vermindert wird; zweitens accommodiren sie sich den Schwingungen und ordnen sich in solcher Weise, dass sie der Bewegung geringeren Widerstand entgegensetzen. Diese Annahmen scheinen mir natürlich, und erklären alle meine Resultate. Bei einem neu aufgehängten Drahte nimmt also anfänglich L ab, sowohl in Folge der Dehnung, deren Ursache ebenfalls die elastische Nachwirkung ist, als zu Folge der Accommodation an die Schwingungen. Ist der Draht aber schon durch längere Zeit der Belastung ausgesetzt gewesen, so ist die Abnahme zu Folge der Dehnung eine so geringe, dass sie innerhalb des Verlaufes von wenigen Stunden nicht bemerkt werden kann; setzt man daher die Schwingungen unausgesetzt fort, so bleibt L auf seinem Werthe. Lässt man nun aber den

Draht durch mehrere Tage ruhig der Spannung ausgesetzt, so rücken die Moleküle doch wieder so merklich auseinander, dass bei Wiedereröffnung der Schwingungen L kleiner geworden ist. Da nun weiters für diesen neuen Zustand die Accommodation noch nicht perfect geworden ist, so tritt in den meisten Fällen auch diese wieder auf.

Der Draht (der jedoch, wie schon erwähnt, vor dieser Beobachtungsreihe oft zu Schwingungsversuchen verwendet worden war) ergab am 0ten Tage $L_{,}=547$; am 14. Tage war L bereits für ein Intervall von wenigen Stunden ziemlich constant. So fand sich um $4^h\ 45^m$ Nachmittag 514, und um $7^h\ 10^m$, während in der Zwischenzeit der Draht fortwährend Schwingungen ausgeführt hatte, 517; die Erhöhung um drei Einheiten gehört in den Bereich der Beobachtungsfehler.[1] Der Draht blieb nun vom 14. bis zum 17. Tage ruhig hängen und ergab dann gleich bei Eröffnung der Beobachtungen für L den Werth 478. Die darauf folgenden Beobachtungen kann ich hier nicht einbeziehen, da der Draht jetzt erwärmt wurde. Am 24. Tage war L um die Zahl 414 wieder ziemlich constant; $t=19{\cdot}6$. Nun blieb der Draht durch vier Tage ruhig, dann wurde er in Schwingungen versetzt und ergab:

		L	
28. Tag . . .	$12^h\ 10^m$	389	Der Draht schwingt ununterbrochen und werden die Schwingungsamplituden von Zeit zu Zeit vergrössert.
$t=18{\cdot}8$	$1^h\ 15^m$	390	
	$1^h\ 45^m$	384	

Die Accommodation ist durch die Beobachtungsfehler fast verdeckt. Nach weiteren neun Tagen Ruhe folgt:

		L	
37. Tag	$9^h\ 35^m$	373	
	$9^h\ 42^m$	376	Der Draht schwingt ebenfalls ununterbrochen.
	$11^h\ 13^m$	376	
	1^h —	379	
	2^h —	377	

[1] Später wurden die Beobachtungen bedeutend genauer, so dass die Fehler höchstens eine Einheit betragen. Es ist ferner zu bemerken, dass die Abnahme des L innerhalb der 104 Tage viel rascher erfolgt sein würde, wenn ich nicht durch Erwärmen, Erschüttern etc., worauf ich später zu sprechen kommen werde, oft das L wieder vorübergehend gesteigert hätte. Die Untersuchung des Einflusses solcher Störungen gehörte aber unter die Zwecke meiner Beobachtungen.

Hier ist von der Accommodation gar nichts zu bemerken, dennoch ist nach zwei Tagen L wieder kleiner:

39. Tag .... $9^h\ 35^m$ 367 $t = 17°$.

Aus diesen Beobachtungen geht mit voller Sicherheit hervor, dass L durch die Belastung allein ohne Schwingungen kleiner wird.

Es könnte aber noch die Meinung Raum finden, dass die Dehnung die einzige Ursache der Abnahme des L sei, dass also gar keine eigentliche Accommodation existirt. Die Schwingungen würden bei dieser Auffassung nur durch die herbeigeführte Molecularbewegung die Abnahme des L befördern. In dem zweiten Theile (B) meiner Beobachtungen, welche sich auf die Deformation eines Stabes, der nicht belastet ist, beziehen, wird sich jedoch unzweifelhaft ergeben, dass die Accommodation auch unabhängig von der Spannung eintritt, so dass dann der Beweis erbracht ist, dass beide Ursachen gleichzeitig und unabhängig von einander bestehen.

2. Nachdem der Draht schon lange der gleichen Spannung unterworfen war und ungestört Schwingungen ausgeführt hatte, so dass die Accommodation schon einen hohen Grad von Vollkommenheit erreicht hatte, trat in den weitaus meisten Fällen, unmittelbar nach Eröffnung einer Schwingungsbewegung innerhalb der ersten Minuten eine kleine Erhöhung des L ein. Es ist dieser Gang des L auch an der zuletzt angeführten Beobachtungsreihe vom 37. Tage zu erkennen, zeigt sich aber noch viel besser vom 88. Tage angefangen; in der folgenden Tabelle sind nur solche Beobachtungen aufgenommen, welche nach dem 88. Tage gemacht worden sind, indem erst vom 86. Tage an der Draht in keiner Weise mehr in der erreichten Accommodation gestört wurde. Ich nehme auch nur solche Beobachtungen auf, bei welchen der Draht nicht länger als $^1/_2$ Tag und nicht weniger lang, als 20 Min. vor der mit I bezeichneten Beobachtung in Ruhe war. In den meisten Fällen war die Pause seit Beendigung der letzten Schwingungen beiläufig $^1/_2$ Stunde. Nur bei derartigen Verhältnissen tritt diese merkwürdige Erscheinung, für die ich bisher keine genügende Erklärung finden konnte, ein. Die unter II angegebenen Beobachtungen folgen stets unmittelbar auf die Beobachtung I; das L

der Beobachtung II ist daher aus den Schwingungen berechnet, welche zwischen der 26. und 52. einfachen Schwingung liegen.

Tag	Stunde	u. Min.	I	II
88	11^h	20^m	177	181
92	1	30	179	175*
93	11	45	166	176
93	12	35	176	179
93	1	10	176·3	176·7
96	11	30	171·8	174·9
96	1	12	170·4	173·8
97	1	30	169·1	170·7
98	1	0	170·1	169·5*
98	1	30	170·8	171·5
101	10	23	167·3	165·7*
102	10	20	160·8	162·9
102	10	51	163·7	164·5
102	11	35	163·1	163·4
103	9	48	158·4	161·6
103	11	38	158·5	160·9

Die Tabelle lehrt, dass L unter 16 Beobachtungen, bei welchen die früher erwähnten Verhältnisse obwalteten, 13mal bei der II. Beobachtung grösser und nur in 3 Fällen (welche ich durch Sternchen ausgezeichnet habe) kleiner ausgefallen ist. Ich glaube desshalb, es hier nicht mit zufälligen Störungen zu thun zu haben.

Es lag nahe, anzunehmen, dass die durch die Dämpfung in Wärme umgewandelte Schwingungsenergie eine Temperaturerhöhung des Drahtes herbeiführe, welche wieder eine Erhöhung des L nach sich ziehen müsste.[1]

Diese Temperaturerhöhung ist jedenfalls vorhanden, es handelt sich nur, zu entscheiden, ob sie auch gross genug ist, um einen solchen Einfluss auszuüben. Diese Frage lässt sich nicht

[1] Meine und Pisati's Beobachtungen haben gezeigt, dass bei einem Eisendrahte, der das erste Mal unter Schwingungen eine Temperaturerhöhung erfährt, L sinkt. Diese Anomalie schwindet aber bei den späteren Erwärmungen. Da nun für kleine Temperaturschwankungen dieser Draht bereits seinen schliesslichen Zustand erreicht hatte, so muss einer Temperaturerhöhung jedenfalls ein Steigen des L entsprechen.

durch Beobachtungen, wohl aber durch Rechnung entscheiden, und auf diesem Wege kam ich zu dem Resultate, dass der Unterschied der Temperatur des Drahtes gegenüber der umgebenden Luft zu Folge der durch die Dämpfung erzeugten Wärme nur höchstens $15 \cdot 10^{-10}$ Grade C. betragen kann, wodurch natürlich die Frage verneinend entschieden war. Vielleicht liegt die Ursache nur in der Art der Anregung zu den Schwingungen; doch wage ich kein bestimmtes Urtheil auszusprechen.

3. Jedwede Veränderung der molecularen Anordnung, sei es, dass der Draht erschüttert oder dessen Spannung verändert, oder dass er erwärmt wird, zerstört zum Theile die schon eingetretene Accommodation.

So war am 13. Tage $L = 505$. Ich fuhr nun am 14. Tage einige Male längs des Drahtes mit dem Bunsen'schen Brenner auf und ab, ohne den Draht zu berühren, wartete nachher etwa 20 Minuten, bis der Draht vollständig abgekühlt war, und fand hierauf $L = 527$. Es war also L bedeutend gewachsen. Ähnliche Resultate erhielt ich bei anderen Versuchen, die ich unter den gleichen Umständen ausführte. Ich stelle alle in der folgenden Tabelle zusammen.

Beobachtung vor der Erwärmung			Zeit der Erwärmung		Beobachtung nach erfolgter Abkühlung		
Tag	Stunde	L	Tag	Stunde	Tag	Stunde	L
13.	$10^h\ 0^m$	505	14.	$11^h\ 40^m$	14.	$12^h\ 0^m$	527
17.	5 0	478	17.	5 8	17.	5 30	511
18.	12 15	490	18.	12 45	18.	6 15	496
20.	1 0	482	20.	4 45	20.	6 0	494
21.	10 0	480	21.	11 30	21.	12 35	484

Es zeigt sich daher in allen Fällen eine Erhöhung des L, selbst dann, als nach der Erwärmung $5^1/_2$ Stunden gewartet wurde und daher durch Dehnung und Accommodation das L jedenfalls schon gesunken war.

4. Den Einfluss von Erschütterungen zeigen folgende Beobachtungen. Durch Klopfen mit einem harten Gegenstand nahe

dem oberen Ende des Drahtes, wurde derselbe in Transversalvibrationen versetzt. Hiedurch stieg L

39. Tag von 367 auf 375
86. „ „ 181 „ 189.

Durch Streichen mit einem Violinbogen in der Nähe des Aufhängepunktes wurde der Draht in noch heftigere Transversalschwingungen versetzt. Hiedurch stieg L am

39. Tage von 370 auf 386.

5. Um zu sehen, ob Ausbiegungen des Drahtes wesentlich anders wirken als Erschütterungen, hob ich die Gewichte für $^1/_2$ Minute bis zu $^1/_3$ der früheren Distanz gegen den Aufhängepunkt. Hiedurch stieg L am

82. Tage von 182 auf 192

und auch, als ich denselben am nächsten Tage durch $^1/_2$ Stunde in dieser Lage erhielt, war L nur

83. Tag von 184 auf 189

gestiegen.

Man sieht hieraus, dass die Ausbiegung des Drahtes auch nicht wesentlich anders als eine Erschütterung desselben wirkt und dass der Einfluss der Entlastung nebensächlich ist und versteckt bleibt.

6. Ich habe ferner den Draht, ohne ihn zu verbiegen, weniger und mehr belastet und, nachdem wieder die alte Belastung hergestellt war, beobachtet. Es ergab sich beim temporären Entlasten stets eine Vergrösserung des L, beim temporären Mehrbelasten, mit Ausnahme eines einzigen Falles, gleichfalls eine Vergrösserung. Obgleich ich die Veränderungen in der Belastung nach mehreren Methoden vornahm, welche alle darauf hinzielten, diesen Vorgang mit thunlichster Vermeidung aller Erschütterungen zu bewerkstelligen, so gelang es natürlich doch nie, letztere vollständig fern zu halten. Es ändern sich ferner, und dies sollte jetzt die Hauptsache sein, auch die Distanzen der Moleküle. Wir haben daher stets zwei Einflüsse neben einander und können nicht entscheiden, welcher der massgebende ist; aus diesem Grunde können auch die hiebei gewonnenen Daten zu keinem sicheren Schlusse führen. Ich theile auch meine Resultate nicht eingehend

mit, sondern begnüge mich, zu erwähnen, dass die Steigerung des L stets zwischen 10 und 15 Einheiten lag. Was man hieraus schliessen kann, ist, dass die vorübergehende Änderung der Spannung auch nicht verschieden wirkt von jeder anderen molecularen Erschütterung.

7. Schliesslich muss ich noch erwähnen, dass ich vor Aufsuchung der bisher angeführten Zahlenwerthe den Einfluss der Amplitude untersuchte und fand, dass bei Verdrehungen des Gewichtes von höchstens 3° aus der Gleichgewichtslage, also bei Amplituden von etwa 4°48 pro 1 Meter Länge des Drahtes, L vollständig unabhängig war von der Amplitude. Liess ich den Draht unter Amplituden von etwa 5 oder 6° pro Meter der Länge schwingen, so war L während dieser Schwingungen wohl grösser als bei kleineren Amplituden, doch trugen diese Schwingungen auch zur Vervollständigung der Accommodation bei, d. h. L wurde in Folge derselben, sobald nur wieder die normalen Schwingungen eingetreten waren, kleiner. Führte der Draht jedoch Schwingungen aus in Amplituden des Gewichtes von etwa 180° so war die Folge eine Vergrösserung des L um etwa 20 Einheiten. Näher gehe ich hierauf ebenfalls nicht ein, indem ich diese Erscheinung schon in meiner ersten Abhandlung besprochen habe.

Die Resultate dieser Untersuchungen können der Hauptsache nach folgendermassen zusammengefasst werden:

a) Das logarithmische Decrement von Torsionsschwingungen eines durch ein Gewicht gespannten Drahtes nimmt ab sowohl wegen des Auseinanderrückens der Moleküle, indem der Draht dem Zuge des Gewichtes nachgebend sich ausdehnt, als auch zu Folge einer Accommodation an die Schwingungsbewegung.

b) Die bereits eingetretene Accommodation wird durch jede Störung der molecularen Anordnung zum Theile wieder aufgehoben, gleichgiltig ob die moleculare Störung mit einer einseitigen äusseren Deformation verbunden ist, wie eine Verbiegung innerhalb der Elasticitätsgrenze, oder dass die Deformationen sich gegenseitig compensiren, wie die kleinen Transversalschwingungen

bei einer Tonanregung, oder endlich, dass die äusserliche Gestaltsänderung nur secundärer Natur ist, wie bei einer Erwärmung.

c) Ein definitiver elastischer Zustand des Drahtes konnte nicht erreicht werden, trotzdem derselbe durch $3^1/_2$ Monate unausgesetzt in Verwendung war.

B. Statische Beobachtungen an unbelasteten Stäben.

Wenn ein Stab tordirt und hierauf ohne Schwingungen gegen seine ursprüngliche Gleichgewichtslage zurückgeführt wird, so erreicht er zunächst eine Lage, in der er sich selbst überlassen keiner beschleunigenden Kraft unterworfen ist. Dennoch ist diese Lage keine stabile, sondern der Stab detordirt sich continuirlich gegen seine ursprüngliche Gleichgewichtslage, jedoch so, dass er in jedem Zeitmomente unabhängig von seiner Masse sich im Gleichgewichte befindet. Man kann diesen Zustand desshalb als einen statischen bezeichnen.

Unter so gearteten Verhältnissen untersuchte ich mehrere Stahlstäbe und einen Messingstab. Diese Stäbe waren an beiden Enden in Querbalken von etwa Bleistiftgrösse eingelöthet. Der eine dieser Querbalken wurde in einem Träger festgeklemmt, so dass der Stab vertical nach abwärts stand. An dem anderen Querbalken war ein kleiner Spiegel für die Ablesungen und ein Kreuz aus dünnem Bleche angebracht, das einige Millimeter tief in Glycerin tauchte, und dadurch die sonst unvermeidliche Zitterbewegung fernhielt. Das Kreuz war kürzer, als der dasselbe tragende Querbalken, so dass die freien Enden des Letzteren bei herzustellender Torsion auf Marken hinwiesen, an welchen die Torsionswinkel abzulesen waren. Die Anwendung einer Glycerindämpfung ist bei dem grossen Torsionsmomente der Stäbe jedenfalls unbedenklich.

Die Stäbe aus Gussstahl hatten eine Länge von 80—82 Ctm., waren von quadratischem Querschnitte, und zwar hatten die mit Nr. I und Nr. II bezeichneten 2·3 Mm., der mit Nr. III bezeichnete 2·0 Mm. Seitenlänge. Der Messingstab hatte kreisförmigen Querschnitt, dessen Durchmesser 3·0 Mm. war, die Länge war 108 Ctm. Die Entfernung des Spiegels von der Scala betrug in allen Fällen

nahe bei 130 Ctm. und war natürlich für ein und dieselbe Beobachtungsreihe constant.

Die Resultate, zu denen ich gelangte, stimmen vollständig mit jenen überein, zu denen ich durch Schwingungsversuche im Jahre 1874 geführt wurde. Tordirt man einen Stab nur wenig, so dass die zurückbleibende Deformation keine permanente oder doch nur zum kleinsten Theile permanente ist, so bewirken wiederholte Torsionen ein Abnehmen der elastischen Nachwirkung; sind die Torsionen jedoch so gross, dass bedeutende bleibende Deformationen entstehen, so vermehren wiederholte Torsionen die elastische Nachwirkung.

Ich beginne mit dem Stabe Nr. I. Fünf Secunden vor Beginn der Zeitzählung fing ich mit dem Tordiren an, indem ich den unteren Querbalken mit beiden Händen ergriff und mit derartiger Geschwindigkeit drehte, dass nach Ablauf der 5 Secunden die gewünschte Torsion vollständig erreicht war. Hierauf hielt ich den Stab 55 Secunden tordirt, fing dann an, die Torsion nachzulassen und wieder mit solcher Geschwindigkeit, dass mit dem Ende der ersten Minute der Stab seine neue Gleichgewichtslage erreicht hatte. Die erste Ablesung erfolgte nun 15 Secunden nach dem Freilassen des Stabes. Die Differenz zwischen dieser und der vor Beginn der Torsion gemachten Ablesung bezeichne ich mit a. Ich verfolgte nun das Zurückweichen des Stabes gegen die alte Gleichgewichtslage und bezeichne den Weg in Centimetern der Scalentheilung, den der unterste Querschnitt des Stabes nach Ablauf von 20 Minuten zurückgelegt hatte, mit b. Hierauf tordirte ich gleich nach entgegengesetzter Seite und beobachte ganz nach derselben Weise. Für diese zweite Torsion bedeutet a auch wieder die Differenz zwischen den Werthen der Ablesungen kurz vor der neuen Torsion und 15 Secunden nach Aufhören der Torsion. Das a der zweiten Beobachtung ist natürlich bedeutend grösser, da am Ende der 20 Minuten der Stab noch die Verdrehung hatte, welche als Nachwirkungsdeformation zu bezeichnen ist, und weil ferners häufig auch eine bleibende Deformation vorhanden war. Von der zweiten Beobachtung an müssten, falls die elastischen Eigenschaften des Drahtes ungeändert bleiben, die übrigen Beobachtungen bis auf Werthe, welche ohnedies innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler liegen, übereinstimmen, voraus-

gesetzt, dass die Stäbe für Verdrehungen nach der einen wie nach der anderen Seite sich gleich verhalten, was übrigens bei den von mir gebrauchten annähernd der Fall gewesen zu sein scheint. In den folgenden Tabellen ist daher die erste Beobachtung gar nicht zu beachten, sondern wenn vier oder mehrere gemacht wurden, nur die Beobachtungen von der zweiten oder besser von der dritten angefangen. In manchen Fällen reichte es sogar hin, nur zwei Beobachtungen zu machen, wenn nämlich vorausgesetzt werden konnte, dass die weiteren ein der zweiten Beobachtung ähnliches Resultat liefern würden. Durch das beigefügte Zeichen + oder — wird der Drehungssinn unterschieden. Die Temperatur gebe ich nicht an, da dieselbe ziemlich gleichmässig auf 24° C. blieb; ich hatte natürlich alles gethan, um die Temperatur im Beobachtungsraum möglichst constant zu halten.

Stahlstab, hart Nr. I. Torsionswinkel 90°.

Nr.	Sinn	*a*	*b*
1	+	—	—
2	—	—	—
3	+	2·27	0·19
4	—	2·54	0·23
5	+	2·15	0·18
6	—	2·17	0·20
7	+	2·37	0·18
8	—	2·45	0·21
9	+	2·40	0·13
10	—	2·49	0·20
11	+	2·44	0·17
12	—	2·48	0·19

Die Beobachtungen 1 und 2 hatte ich in anderer Weise notirt und kann sie desshalb hier nicht zu den übrigen in Vergleich stellen; deren Angabe ist, wie früher erwähnt, ohnedies überflüssig. Nun tordirte ich rasch hintereinander tausendmal abwechselnd recht- und rückläufig um 90°, wartete dann etwa eine Stunde und erhielt nun folgende Werthe:

Nr.	Sinn	*a*	*b*
1	+	4·32	0·43
2	—	4·72	0·23

Ich tordirte nun noch öfter; dabei gab aber die Löthung nach, wesshalb ich einen neuen Stab nahm, der so in die Balken eingepasst wurde, dass er schon vor Anwendung des Lothes fest sass.

Stahlstab, hart, Nr. II. Torsionswinkel 90°.

Nr.	Sinn	*a*	*b*
1	+	3·56	0·40
2	—	3·01	0·21
3	+	3 07	0·31
4	—	2·95	0·26
5	+	2·84	0·29
6	—	2·80	0·27
7	+	2·80	0·29
8	—	2·85	0·28

Ich tordirte nun wieder rasch hinter einander 100mal, abwechselnd 50mal recht- und ebenso oft rückläufig, wartete hierauf einige Zeit (dies geschah immer, ich werde bei den weiteren Versuchen desshalb hievon nichts mehr erwähnen) und erhielt:

Nr.	Sinn	*a*	*b*
1	+	3·21	0·28
2	—	3·23	0·29
3	+	3·22	0·29
4	—	3·25	0·26

Nach weiteren 1000 Torsionen:

Nr.	Sinn	a	b
1	+	7·29	0·35
2	—	6·74	0·29
3	+	6·81	0·29
4	—	6·63	0·27

Nach weiteren 2000 Torsionen:

Nr.	Sinn	a	b
1	+	9·99	0·33
2	—	10·28	0·31
3	+	10 23	0·31
4	—	10 19	0·38

Endlich nach weiteren 4000 Torsionen:

Nr.	Sinn	a	b
1	+	10·09	0·34
2	—	12 92	0·36
3	+	13·73	0·37
4	—	13·59	0·37

Es war also durch die wiederholten Torsionen um 90° beim harten Stahlstab Nr. I das a von etwa 2·45 auf 4·72 gestiegen, beim harten Stahlstab Nr. II von etwa 2·85 auf 3·23, 6·70, 10·20 und 13·75. Auch b wächst, jedoch ist dieses Wachsthum weniger hervortretend, übrigens auch für meine Zwecke weniger wichtig. Ich werde mich überhaupt im Folgenden nur mit den Veränderungen von a beschäftigen und b nur desshalb angeben, damit man ein Urtheil darüber gewinnen kann, ob man die Verdrehung a als eine bleibende oder als eine Nachwirkungsdeformation zu

betrachten hat. Bei den bisher angewandten Torsionen von 90° wurde, wie man sofort erkennt, die Elasticitätsgrenze überschritten, was zur Folge hat, dass nach öfteren Torsionen die zurückbleibenden Verdrehungen *a* grösser werden.

Ich glühte nun den Stab Nr. II aus, dadurch wurde die Elasticitätsgrenze enger und die zurückbleibenden Torsionen wachsen ausserordentlich stark.

Gleich nach dem Erkalten ergaben die ersten 4 Torsionen folgende Werthe:

Stahlstab, weich, Nr. II. Torsionswinkel 90°.

Nr.	Sinn	*a*	*b*
1	+	2·18	0·27
2	—	2·78	0·27
3	+	2·67	0·25
4	—	2·66	0·28

Nach 4000 Torsionen:

Nr.	Sinn	*a*	*b*
1	+	53·25	0·39
2	—	54·09	0·55
3	+	53·95	0·46
4	—	53·35	0·52

Ich liess nun den Stab vollständig in Ruhe bis zum nächsten Tage und da ergaben die Beobachtungen:

Nr.	Sinn	*a*	*b*
1	+	28·46	0·30
2	—	28·03	0·29
3	+	33·07	0·36
4	—	33·00	0·41

Ob diese Verminderung des *a* auf mehr als $^2/_3$ seines früheren Werthes durch das Ruhen allein hervorgerufen wurde, oder ob die geringfügigen Temperaturschwankungen, die während der Nachtzeit eintraten, jedoch keinesfalls mehr als 2° betrugen, die Ursache waren, wage ich vorläufig nicht zu entscheiden und muss dies späteren Versuchen vorbehalten. Dass eine vorübergehende Temperaturerhöhung die neue Modification des Drahtes wieder aufhebt, davon habe ich mich mehrmals, sowie eben auch in diesem Falle überzeugt. Ich erwärmte den Draht ohne ihn auszulöthen durch Auf- und Abfahren mit dem Bunsen'schen Brenner und erhielt, nachdem er wieder vollständig ausgekühlt war:

Nr.	Sinn	*a*	*b*
1	+	1·72	0·28
2	—	2·71	0·29
3	+	2·40	0·25
4	—	2·46	0·28

Sowohl *a* als *b* sind auf ihren früheren Werth zurückgesunken.

Mit dem harten Stahlstab Nr. III experimentirte ich bei kleinen Torsionswinkeln, so dass die zurückbleibenden Verdrehungen, wie man aus dem Vergleiche zwischen *a* und *b* erkennt, innerhalb der Grenze der Nachwirkungsdeformationen blieben, mit anderen Worten, es wurde die Elasticitätsgrenze nicht überschritten. Ich begann nun zuerst mit Verdrehungen um $^1/_4$ Quadranten, doch sind die hiebei zurückbleibenden Nachwirkungsdeformationen so gering, dass sie nichts Charakteristisches zeigen. Ich gebe desshalb die Resultate gar nicht an, sondern gleich die hierauf folgenden, welche bei Torsionswinkeln von 45° gewonnen wurden. Auch muss ich bemerken, dass ich wegen der geringen Deformationen, und da es nur auf qualitative Feststellungen ankommt, statt der früheren 20 Minuten, welche das Zeitintervall für die Bewegung *b* und mit einer geringen Überschreitung auch jenes bildeten, das zwischen den einzelnen Bewegungen *a* lag, jetzt nur 10 Minuten verstreichen liess.

Stahlstab, hart, Nr. III. Torsionswinkel 45°.

(Die Bewegung *b* entspricht einem Zeitintervalle von 10 Minuten.)

Nr.	Sinn	*a*	*b*
1	+	0·35	0·08
2	—	0·48	0·11
3	+	0·41	0·10
4	—	0·43	0·10

Nach 2000 Torsionen um 45°:

Nr.	Sinn	*a*	*b*
1	+	0·19	0·07
2	—	0·37	0·10
3	+	0·34	0·09
4	—	0·36	0·10

Weitere Versuche stellte ich mit diesem Stabe nicht an, hingegen führte ich mit dem Messingstabe, dessen Dimensionen schon im Früheren angegeben wurden, mehrere hierher gehörige Versuche aus. Ich tordirte denselben auch um 45° und wartete bis zur letzten Ablesung wieder wie anfänglich 20 Minuten.

Messingstab, weich. Torsionswinkel 45°.

(Die Bewegung *b* entspricht einem Zeitintervall von 20 Minuten.)

Nr.	Sinn	*a*	*b*
1	+	1·54	0·07
2	—	2·01	—
3	+	2·66	0·07
4	—	2·64	0·04

Nach 1000 Torsionen um 45° ergab sich:

Nr.	Sinn	*a*	*b*
1	+	1·01	0·07
2	—	1·03	0·03
3	+	1·03	0·06
4	—	0·98	0·06

Nach weiteren 4000 Torsionen:

Nr.	Sinn	*a*	*b*
1	+	0·49	0·06
2	—	0·60	0·05
3	+	0·56	0·04
4	—	0·59	0·05

Ich erwärmte nun den Stab durch Vorbeifahren mit dem Bunsen'schen Brenner; hierauf ergab sich:

Nr.	Sinn	*a*	*b*
1	+	0·85	0·06
2	—	1·30	0·07
3	+	0·97	0·04
4	—	0·90	0·05

Nun tordirte ich 100mal um 90° und beobachtete hierauf wieder mit Torsionen von 45°, welche ergaben:

Nr.	Sinn	*a*	*b*
1	+	0·32	0·04
2	—	1·34	0·06
3	+	1·32	0·05
4	—	1·35	0·06

Aus allen diesen Versuchen geht übereinstimmend hervor, dass durch wiederholtes Tordiren innerhalb der Elasticitätsgrenze die zurückbleibenden Nachwirkungsdeformationen kleiner werden. Es war *a* beim Stahlstab ursprünglich beiläufig 0·42 und sank in Folge der 2000 Torsionen auf 0·35. Beim Messingstab war *a* ursprünglich 2·65, sank nach 1000 Torsionen auf 1·00, nach weiteren 4000 Torsionen auf 0·58; durch schwaches Erwärmen stieg es wieder auf 0·93, und durch 100 Torsionen um 90°, wobei die Elasticitätsgrenze überschritten wurde, auf 1·34. Zu der letzten Zahl ist ausdrücklich zu bemerken, dass die Beobachtungen der Nachwirkungsdeformationen wieder bei Torsionswinkeln von 45° gemacht wurden, daher die nun grösseren Werthe von *a* nur auf die molecularen Umlagerungen zurückzuführen sind, welche die 100 Torsionen um 90° hervorgebracht haben.

Sämmtliche mit den Stäben gemachten Beobachtungen (es sind deren mehr als hier mitgetheilt wurden) lieferten Resultate, die sowohl unter einander als auch mit denjenigen des Jahres 1874 auf das Beste übereinstimmen. Ich fasse sie nochmals zusammen.

Wiederholte Torsionen um grosse Winkel vergrössern, wiederholte Torsionen um kleine Winkel verkleinern die zurückbleibenden Deformationen. Die zwischen diesen als gross und klein bezeichneten Winkeln liegende Grenze fällt wahrscheinlich mit der Elasticitätsgrenze zusammen.

Eine Erwärmung stellt wenigstens bei weichen Stäben den ursprünglichen Zustand wieder her oder bringt, wenn sie nur gering ist, eine Annäherung gegen denselben hervor.

Es ist durch diese statischen Versuche auch der Beweis geliefert, dass die Verminderung des *L* bei Schwingungsversuchen nach längerem Schwingen nicht ausschliesslich eine Folge der Belastung und Spannung des Drahtes ist, sondern dass die Schwingungen selbst, falls sie kleine Amplitüden besitzen, eine Verminderung des *L* herbeiführen, dass daher der Name Accommodation dem Wesen der Sache entspricht.

Die Grenze zwischen denjenigen Torsionen, welche eine Verkleinerung der Nachwirkungsdeformationen, und jenen, welche

eine Vergrösserung herbeiführen, halte ich für keine fixe, sondern glaube, dass sie von dem Grade der Accommodation selbst abhängt.

Ich kann nun schliesslich, nachdem die Erscheinung der Accommodation auch für jene Fälle, bei welchen eine Belastung nicht vorhanden ist, erwiesen wurde, neuerdings auf die Folgerungen verweisen, die ich in der Abhandlung vom Jahre 1874 unter Nr. XI zusammengestellt habe. Ich erinnere an das Verbiegen von Federn, welche wiederholten Deformationen ausgesetzt waren, und an das Einblasen und Einspielen von Instrumenten. Es ist auch eine bekannte Thatsache, dass Temperaturwechsel den musikalischen Instrumenten schadet.

Ich sehe mich nun veranlasst, auf die Arbeit des Herrn Paul Schmidt einzugehen, da derselbe behauptet, aus seinen Beobachtungen Resultate ableiten zu können, die mit meinen im Widerspruche stehen.

Dass meine Beobachtungen vom Jahre 1874 nicht den gewünschten Grad von Vollkommenheit hatten, war mir auch damals keineswegs entgangen; ich verweise auf meinen Ausspruch von Seite 38 des Separatabdruckes, welcher lautet: „Auch die Beobachtungen über die Dämpfung wären noch einer bedeutenden Verbesserung fähig, nachdem die Grundeigenschaften derselben jetzt bekannt sind und man die Beobachtungen nach einem bestimmten Plane anstellen könnte.“ Es ist daher ein dankenswerthes Unternehmen gewesen, wenn Herr P. Schmidt sich die Aufgabe stellte, jene Verbesserungen auch wirklich in Anwendung zu bringen. Auffallend ist nur der eigenthümlich geharnischte Ton des Verfassers und die Sucht, allerorts meinen Behauptungen entgegenzutreten, auch wenn dessen Zahlen auf das Klarste zu meinen Gunsten aussagen. Da ich aber insbesondere in Folge der letzten Abhandlung des Herrn Professor O. E. Meyer[1] Grund habe, anzunehmen, dass Herr Schmidt sich auch überzeugt hat, dass die Verschiedenheit des Materials und der nie ganz hinwegzuschaffende Einfluss der Accommodation eben so grosse Differenzen erzeugt als diejenigen sind, aus denen die Unrichtigkeit

[1] Wied. Ann., Bd. IV, S. 249.

meiner Gesetze folgen soll, dass also Herr Schmidt seit den zwei Jahren der Publication seiner Arbeit meinen Anschauungen wesentlich näher gerückt ist, so werde ich meine diesbezüglichen Auseinandersetzungen auf das Nothwendigste beschränken.

Zuerst beanständet Herr Schmidt, dass ich keine Correctur für die Luftreibung angebracht habe. Dem gegenüber brauche ich nur zu bemerken, dass Herr Schmidt allerdings seine Werthe nach einer von Lampe gelieferten theoretischen Formel corrigirt, dass aber in dieser Formel der Factor π fehlt. Durch ein Druck- oder Schreibversehen ist nämlich in der Abhandlung des Herrn Lampe der Buchstabe π in der vom Herrn Schmidt benützten Gleichung ausgeblieben; dagegen enthält die Gleichung in der, der benützten unmittelbar vorausgehenden Form noch das π. Die Schmidt'schen Zahlen sind daher ebenso wenig wie die meinen von der Luftreibung befreit. Wenn man übrigens eine Formel zur Elimination der Luftreibung benützt, so sollte man sie doch vorher experimentell prüfen.

Die Abnahme des L nach längerem Schwingen soll nach Schmidt nur darin ihren Grund haben, dass die von den früheren Zuständen vorhandenen Nachwirkungsdeformationen allmälig verschwinden; letztere sollen nämlich die Schwingungen beeinflussen, was schon der Fall sein mag. Es ist aber unrichtig, anzunehmen, dass sie in allen Fällen die Dämpfung vergrössern müssen, sie können sie ebenso gut verkleinern. Durch meine Beobachtungen an den Stäben aus Gussstahl ist übrigens der Beweis für die Unrichtigkeit der Schmidt'schen Ansicht geliefert, indem die Gussstahlstäbe nie eine andere Form als die, in der sie verwendet wurden, hatten. Ebenso ist durch meine Beobachtungen wohl auch der folgende Satz Schmidt's widerlegt: „Schwingungsbewegungen, wie überhaupt alle Erschütterungen, vermögen nur das Verschwinden der Nachwirkungsdeformationen" (nach Schmidt also das Eintreten der vollständigeren Accommodation) „zu beschleunigen". Auch bei den Untersuchungen des Herrn W. Voigt zeigte sich der gleiche, der Accommodation entgegenwirkende Einfluss von Erschütterungen.

Ausgehend von der Ansicht, dass die Abnahme des L ihren Grund in dem Verschwinden von Nachwirkungsdeformationen hat, versucht Schmidt L als Function der Zeit durch die Formel

darzustellen, welche Weber für die Nachwirkungsdeformationen aufgestellt hat, nämlich: $L = L_0 + \frac{a}{b+T}$. Ich halte es nicht für unwahrscheinlich, dass diese Formel wirklich in vielen Fällen passende Dienste leisten kann, insbesondere desshalb, weil ja nach meiner Anschauung bei gespannten Drähten die Abnahme des L mit der Zeit theilweise ihre Ursache in dem Auseinanderrücken der Moleküle hat, und dies ja auch eine Nachwirkungserscheinung ist. Ich will nur constatiren, dass die bisher gewonnenen Resultate hierüber noch kein Urtheil zulassen.

Betrachtet man nämlich gleich die erste Tabelle auf Seite 63, welche für die Weber'sche Formel beweisend sein soll, so erkennt man, dass die vier gefundenen Werthe eine gerade Linie bilden und dass es zu deren Darstellung also keiner dreiconstantigen Hyperbelgleichung, sondern nur einer zweiconstantigen linearen Gleichung bedarf.

Ich stelle im Folgenden unter I die beobachteten, unter II die nach der Schmidt'schen Formel berechneten, und unter III die nach meiner Formel berechneten Werthe neben einander. Unter Δ und Δ' sind die Differenzen von den beobachteten Werthen eingetragen.

I	II	Δ	III	Δ'
146	146	± 0	146	± 0
143	143	± 0	143	± 0
141	140	-1	139	-2
136	138	$+2$	136	± 0

Schmidt: $\Sigma\Delta^2 = 5$. Streintz: $\Sigma\Delta'^2 = 4$.

Die von mir verwendete Gleichung der geraden Linie ist

$$L = 0{\cdot}0001519 - 0{\cdot}00000000215\, T.$$

Die Tabelle beweist also nichts Anderes, als dass eine Hyperbel auch Theile besitzt, welche mit der geraden Linie nahe zusammenfallen.

Die Tabelle auf Seite 64 lässt sich nun allerdings nicht durch eine gerade Linie darstellen, doch lässt sich jedenfalls so manche dreiconstantige Formel aufstellen, welche die Beobachtungen ebenso gut wie die Hyperbelgleichung aufnimmt. Ich werde im Folgenden ohnedies noch für zwei ausgedehntere Tabellen diese Behauptung durch Rechnung bestätigen und halte es desshalb für überflüssig, die Rechnungen auch hier durchzuführen.

Im Folgenden beschäftigt sich Schmidt mit der Abhängigkeit des L von der Amplitude und findet dabei Gelegenheit, wieder meiner Behauptung, dass bei meinen Drähten die Schwingungen bis zu 5° Amplitude eine geometrische Reihe bilden, entgegenzutreten. Einerseits lasse sich nämlich, so behauptet der Verfasser, das Gesetz der Unabhängigkeit des L von der Amplitude erweitern, andererseits seien die von mir gesteckten Grenzen wieder zu weite. Der Beweis wird experimentell auf folgende Art geführt. Ich hatte Drähte von etwa 50 Ctm. Länge; Schmidt nimmt nun einen Draht von etwa 150 Ctm. Länge und findet dabei, dass die Constanz des L bis zu einer Amplitude von 15° gilt. Um zu beweisen, dass für manche Fälle meine Grenze wieder zu weit sei, nimmt Schmidt einen Draht von nur $5^1/_2$ Ctm. Länge und findet nun, „dass für diesen Draht das Gauss-Weber'sche Gesetz nicht mehr gilt, denn das Decrement erweist sich nicht als constant, obgleich die Amplituden nur von 4° 54′ 29″ bis 1° 4′ 12″ gehen“. Die Durchmesser der Drähte bleiben bei Schmidt und bei mir innerhalb derselben Grenzen. Soll es wirklich Herrn Schmidt entgangen sein, dass es nur auf die Verdrehung der Längeneinheit ankommt und beim Vergleiche das Verhältniss von Länge zur Amplitude immer dasselbe sein muss?

Bei dieser Gelegenheit kann ich die Bemerkung nicht unterdrücken, dass die Grenzen für die Unabhängigkeit der Amplitude nicht einmal für ein und dasselbe Drahtstück unveränderlich sind. Je vollständiger nämlich die Accommodation geworden, desto kleiner werden die Fehler in der Bestimmung des L und damit verengern sich auch die Grenzen für die Unabhängigkeit des L von der Amplitude; man wird später bei Verdrehungswinkeln schon eine Abhängigkeit bemerken, bei welchen sie anfänglich durch die Beobachtungsfehler verdeckt war.

Ferners sucht Schmidt zu zeigen, dass die schon früher aufgeschriebene Weber'sche Formel auch hier anwendbar ist, was nun beweisen soll, dass die Abnahme des L mit der Amplitüde auch mit dem Verschwinden von Nachwirkungsdeformation zusammenhängt.

Die für diesen Beweis aufgestellten Tabellen finden sich auf Seite 253 und 255. Ich werde nun zeigen, dass die dreiconstantige Gleichung $L = a + bT + cT^2$ die Beobachtungen ebenso gut darstellt, wie die Weber'sche Formel, dass somit die Tabelle für die Weber'sche Formel nichts beweist. Die erste Tabelle enthält 17, die zweite 14 Beobachtungen. Zur Berechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate wurden nur die Beobachtungen 2, 4, 6 u. s. w. genommen. Ich schliesse mich bei meinen Rechnungen dem Vorgange Schmidt's an; auch folge ich weiters, indem ich die in eckiger Klammer stehenden Werthe vom Vergleiche ausschliesse, nur darin weiche ich von Schmidt ab, dass ich alle Coëfficienten nach der Methode der kleinsten Quadrate rechne, während Schmidt den ersten Coëfficienten bei der ersten Tabelle nur aus vier, bei der zweiten Tabelle aus fünf ausgewählten Beobachtungen rechnet. Ich halte es für überflüssig, die beobachteten und gerechneten Werthe anzuführen, und glaube mich damit begnügen zu können, die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung zusammenzustellen. Derjenige von den geehrten Lesern, der eine Controlrechnung auszuführen beabsichtigt, hat ohnedies sicherlich die Schmidt'sche Abhandlung zur Hand; unter Δ setze ich hier wie in meiner früheren Tabelle meiner Schreibeweise des logarithmischen Decrementes gemäss den mit 10^5 multiplicirten Werth der Differenzen zwischen den logarithmischen Decrementen.

Nr.	I. Tabelle von Seite 253		II. Tabelle von Seite 255	
	Δ Schmidt	Δ Streintz	Δ Schmidt	Δ Streintz
0	[− 5]	[+11]	[−41]	[− 2]
1	[+27]	[+37]	−16	0
2	− 2	+ 2	− 8	− 5
3	+ 1	+ 1	+10	+ 4
4	+ 5	+ 3	− 1	−10

Nr.	I. Tabelle von Seite 253		II. Tabelle von Seite 255	
	Δ Schmidt	Δ Streintz	Δ Schmidt	Δ Streintz
5	— 7	—10	+ 7	— 3
6	— 9	—11	— 3	—12
7	+ 5	+ 3	+ 3	— 3
8	+ 2	0	+ 4	+ 2
9	+ 7	+ 6	+ 4	+ 6
10	+ 7	+ 7	+ 2	+ 7
11	+ 3	+ 4	0	+ 8
12	— 1	0	— 6	+ 2
13	0	+ 1	— 8	0
14	0	+ 1		
15	— 1	0		
16	— 2	— 3		
17	— 1	— 3		

	I. Tabelle	II. Tabelle
Schmidt....	$\Sigma\Delta^2 = 168$	494
Streintz....	$\Sigma\Delta^2 = 193$	134

Die Werthe der Constanten in meiner Gleichung sind für die I. Tabelle:

$$a = +0\cdot009050$$
$$b = -0\cdot00002783$$
$$c = +0\cdot00000005497;$$

für die II. Tabelle:

$$a = +0\cdot015396$$
$$b = -0\cdot00006991$$
$$c = +0\cdot0000001590.$$

Dass ich hier beide Tabellen der Probe unterworfen, hat seinen Grund darin, dass sich bei der ersten Tabelle in der Summe der Fehlerquadrate eine kleine Differenz zu Gunsten der Weber'schen Formel zeigt. Die zweite Tabelle weist das Gegentheil auf, doch ist überhaupt auf so kleine Differenzen keine Entscheidung zu basiren.

Aus den Schmidt'schen Beobachtungen bezüglich der Abhängigkeit des L von der Länge und vom Durchmesser des Drahtes wird jeder unbefangene Leser gewiss entnehmen, dass L von diesen beiden Variablen unabhängig ist. Es ist mir geradezu unbegreiflich, wie Herr Schmidt anders denken kann. Bei manchem Drahte nimmt L mit der Länge zu, bei manchem mit der Länge ab, sogar zwei Messingdrähte verhalten sich in dieser Beziehung entgegengesetzt. An Stahldrähten zeigt sich bei einer Längenänderung im Verhältnisse von 1:6 nur eine Änderung im L von 5—6%. Die Tabellen, welche nur drei bis vier Werthe enthalten, werden auch wieder in eine Formel eingekleidet, welche die bequeme Eigenschaft hat, je nach der Wahl der Constanten entweder eine Abnahme oder Zunahme mit der Länge zu zeigen.

Die Abhängigkeit vom Durchmesser wird nur an zwei Stahldrähten studirt und sogar hieraus auf eine Formel geschlossen, welche die $\frac{3}{2}$ ten Potenzen der Radien enthält.

Über die Abhängigkeit des L von der Temperatur liefert Schmidt nur wenige Beobachtungen und diese beziehen sich nur auf Temperaturen, welche innerhalb der Grenzen von 0—25° liegen. Es folgt für dieses kleine Intervall übereinstimmend mit Kohlrausch die Proportionalität.

Das Wichtigste der in meiner ersten Abhandlung aufgestellten Gesetze war übrigens, dass das L vom Trägheitsmomente des angehängten Gewichtes, daher von der Schwingungsdauer unabhängig ist. Aus diesem Gesetze folgt nämlich, dass als Ursache der Metalldämpfung nicht ein Widerstand genommen werden kann, der proportional der Geschwindigkeit wirkt, woraus ich weiters schloss, dass die im Jahre 1874 vom Herrn Professor O. E. Meyer aufgestellte Theorie der elastischen Nachwirkung nicht jene Erscheinungen erklären kann, welche die Dämpfung von Torsionsschwingungen aufweisen. Dieses von mir gefundene Gesetz greift Herr Schmidt nicht an, ich erwähne diesen Umstand nur desshalb, weil ich im Folgenden dieses Gesetz zum Ausgangspunkte einiger Überlegungen machen werde.

Im Folgenden werde ich zu zeigen versuchen, dass unter Zugrundelegung zweier Voraussetzungen, deren Giltigkeit meines Wissens derzeit von Niemand bestritten wird, die Folgerung, dass das logarithmische Decrement von der Länge unabhängig sei, eine nothwendige ist.

Aus der früher citirten Abhandlung von O. E. Meyer geht hervor, dass bei einem Drahte, dessen Endquerschnitt verdreht ist, eine genaue Beobachtung zwar zeigt, dass nicht alle Querschnitte proportional ihrem Abstande vom Aufhängepunkte verdreht sind, dass jedoch in dieser Abweichung nicht die Erklärung der elastischen Nachwirkung gesucht werden kann. Es geht also übereinstimmend mit früheren Behauptungen Boltzmann's hervor, dass man die Erscheinung der elastischen Nachwirkung bei den Torsionen nur an dem untersten Querschnitte des aufgehängten Drahtes zu studiren braucht und für die übrigen Querschnitte annehmen kann, sie seien proportional dem Abstande vom Aufhängepunkte tordirt. Verfolgen wir daher im Gedanken einen Draht von der Länge l, während er Torsionsschwingungen ausführt, so finden wir, dass zu jeder Zeit die obere und untere Hälfte desselben der gleichen Torsion unterworfen sind, d. h. die untere Hälfte kann stets als ein congruentes Abbild der oberen betrachtet werden. Wenn daher durch moleculare Vorgänge im Drahte selbst die Amplitüde der Schwingungen verkleinert wird, so betheiligen sich hieran die beiden Hälften in gleicher Weise. Man denke sich nun zwei Drähte von ganz gleicher Beschaffenheit und den Längen l_2 und l_1, so dass $l_2 = 2l_1$. Den Draht (2) belaste man mit einem Gewichte vom Trägheitsmomente K_2, den kürzeren Draht (1) mit dem doppelten Trägheitsmomente $K_1 = 2K_2$, die Gewichte mag man sich, um nicht überflüssigerweise eine Spannungsverschiedenheit mit hereinzuziehen, bei beiden Drähten gleich denken. Nun versetze man beide Drähte in Schwingungen, und zwar mache man die Anfangsverdrehung des untersten Querschnittes beim doppelt so langen Drahte auch doppelt so gross. Da nach der Voraussetzung $K_2 l_2 = K_1 l_1$ die Drähte gleiche Schwingungsdauer haben, ferner die Verdrehungen pro Längeneinheit an beiden Drähten gleich gemacht wurden, so ist klar, dass die obere Hälfte des längeren Drahtes (2) sich identisch bewegen muss mit dem ganzen Drahte 1. Es ist eben für die obere Hälfte von 2

vollständig gleichbedeutend, ob unten ein Gewicht vom Trägheitsmomente $2K_2$ angehängt wird, oder ob dort ein Draht von der Länge $\frac{l_2}{2}$ befestigt ist, der an seinem unteren Ende ein Gewicht vom Trägheitsmomente $K_2 = {}^1/_2 K_1$ trägt. Aus der Identität der Bewegungen, einerseits zwischen der oberen Hälfte von 2 und dem Drahte 1, anderseits zwischen der oberen Hälfte von 2 und dessen unterer Hälfte (die Bewegung letzterer relativ gedacht in Bezug auf den Halbirungspunkt des Drahtes 2), folgt nun, dass der unterste Querschnitt von 2 stets die doppelte Verdrehung hat wie der unterste Querschnitt von 1, daher die aufeinander folgenden Amplituden an beiden Drähten auch stets das Verhältniss 2 : 1 enthalten müssen und daher weiters das logarithmische Decrement in beiden Fällen das gleiche sein muss.

Aus dieser Überlegung würde nun zunächst nur folgen, dass die logarithmischen Decremente ungeändert bleiben, wenn man die Länge eines Drahtes ändert, aber gleichzeitig im umgekehrten Verhältnisse das Trägheitsmoment des angehängten Gewichtes, so dass also die Schwingungsdauer dieselbe bleibt. Wenn nun aber die Erfahrung lehrt, dass das L vom Trägheitsmomente unabhängig ist, so kann man an dem kürzeren Drahte auch dasselbe Trägheitsmoment K_2 anbringen wie an dem längeren, woraus nun folgt, dass das logarithmische Decrement ungeändert bleibt, wenn man den durch ein Gewicht gespannten Draht beliebig verkürzt oder verlängert.

Obgleich mir die hier durchgeführte Überlegung vollkommen beweiskräftig scheint, so will ich doch, um etwaigen Missverständnissen vorzubeugen, im Folgenden meine Deductionen mit noch eingehenderer Begründung geben, bitte aber diejenigen der geehrten Herren Leser, die durch die vorangegangene Darstellung überzeugt wurden, den folgenden Absatz, der bis zum letzten Alinea dieses Abschnittes reicht, zu überschlagen.

Die beiden Drähte werden wieder so tordirt gedacht, dass die Verdrehung pro Längeneinheit in beiden dieselbe ist. In dieser Verdrehung können sie beliebig lang erhalten werden, während welcher Zeit das Drehmoment zu Folge der elastischen Nachwirkung abnimmt, jedoch in beiden Drähten um gleich viel, da ihnen im ersten Augenblicke der Torsion auch das gleiche

Drehmoment mitgetheilt worden war. Werden nun die Drähte gleichzeitig in Freiheit gesetzt und legt das Gewicht (2) im ersten Zeitmomente dt einen Weg $d\varphi$ zurück, so wird das Gewicht 1, nachdem es unter demselben Drehmomente steht, aber das doppelte Trägheitsmoment hat, nur den Bogen $\frac{d\varphi}{2}$ zurücklegen. Der Querschnitt im Halbirungspunkte des längeren Drahtes 2 legt aber auch zu Folge der vorausgesetzten Proportionalität der Verdrehungen den Weg $\frac{d\varphi}{2}$ zurück. Es haben daher weiters auch am Ende des ersten Zeitelementes die obere Hälfte des Drahtes 2 und der ganze Draht 1 identische Bewegungen vollführt und haben auch unter einander wieder gleiche Drehmomente. Diese Überlegung kann nun für jedes folgende Zeitelement wiederholt werden und so folgt schliesslich, dass, wie lange auch die beiden Drähte sich bewegen mögen, die obere Hälfte von 2 und der Draht 1 in allen ihren Merkmalen identisch sein werden; sie werden daher auch das gleiche logarithmische Decrement aufweisen. Da nun der Endquerschnitt dasselbe L liefert wie der Querschnitt des Halbirungspunktes (wie überhaupt alle Querschnitte desselben Drahtes), so folgt schliesslich, dass auch die Endpunkte der beiden Drähte ein und dasselbe L zeigen werden. Die weiteren Überlegungen folgen wie früher.

Schliesslich mache ich noch die Bemerkung, dass die Unabhängigkeit des L vom Querschnitte auf ähnliche Weise erschlossen werden kann wie die Unabhängigkeit von der Länge, dass man jedoch in diesem Falle einige Voraussetzungen machen muss, die zwar nicht so sicher sind als die im Vorhergehenden gemachten, die mir aber immerhin plausibel scheinen.

ANHANG.

Ich komme jetzt auf die schon früher erwähnte und citirte Arbeit von Pisati zu sprechen.

Die Aufgabe, die sich derselbe stellte, war, den Elasticitätsmodul der Ausdehnung und Torsion und die Dämpfung der

Torsionsschwingungen für die verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Metalle zu untersuchen. Bei seinen Arbeiten wurde er durch zwei Assistenten und zwei seiner Hörer unterstützt. Ich beschränke mich im Folgenden auf die Umgestaltung und Wiedergabe der Beobachtungen, welche sich auf die Dämpfung von Torsionsschwingungen beziehen.

Die Drähte, welche Pisati benützte, hatten eine Länge von beiläufig 65 Ctm. und einen Durchmesser von $^1/_4$—$^1/_2$ Mm. Die Temperaturen reichten von der Zimmertemperatur bis zu 300° C.

Um die Dämpfung zu untersuchen, tordirte er die Drähte um beiläufig 47°, worauf sie losgelassen, eine Anfangsamplitude von beiläufig 90° zurücklegten. Die Ablesung der Amplituden geschah durch einen Zeiger, der über einer Kreistheilung spielte. Warum Pisati nicht mit kleineren Amplituden operirte und nicht mit Spiegel und Scala ablas, findet sich nicht angegeben: man wäre fast versucht, Mangel an Bekanntschaft mit dieser Methode zu vermuthen, doch beweist Pisati vollständige Kenntniss der Literatur und hat insbesondere meine Arbeit genau gelesen.

Von einer Constanz des logarithmischen Decrementes ist natürlich bei so grossen Amplituden nicht die Rede; es wird dieses daher auch nicht als Mass der Dämpfung genommen, sondern die Anzahl der einfachen Schwingungen N gezählt, welche zur Reduction der Amplituden von 90° auf 10° nothwendig sind.

Die Erwärmungsvorrichtung war ähnlich wie bei meinem Apparate vom Jahre 1874, nur waren bei Pisati die Röhren von Blech und mit Öl gefüllt, und wurde direct durch Gasflammen erwärmt.

Pisati nahm nun zuerst einen nicht ausgeglühten (harten) Silberdraht und fand, dass die Zahl N, welche natürlich das verkehrte Wachsthum wie das L zeigt, bei fortgesetztem Schwingen zunahm, schliesslich aber constant blieb.

Hierauf wurde der Draht vorübergehend auf 100° erwärmt, was zur Folge hatte, dass nach wieder eingetretener Zimmertemperatur N neuerdings gestiegen war. Nachdem diese Procedur des vorübergehenden Erwärmens oft wiederholt worden war, trat abermals ein unveränderlicher Zustand ein. Als nun aber der Draht hierauf auf 200° und später auf 300° erwärmt wurde, musste

in beiden Fällen der Process des Erwärmens öfters wiederholt werden, bis die Zahl N constant geworden war.

Noch grösser wurde N, wenn auch während des Erwärmens vom Drahte Schwingungen ausgeführt wurden. Diese Thatsachen stimmen mit den von mir beobachteten vollends überein.

Der noch nicht ausgeglühte Draht wurde durch die vorübergehenden Erwärmungen dem Zustande eines ausgeglühten Drahtes genähert, wobei die Dämpfung abnimmt; auch zeigt sich nach jeder solchen Zustandsänderung neuerdings Accommodation. (Diese Erscheinung widerspricht durchaus nicht der Thatsache, dass bei einem ausgeglühten Drahte, der schon sehr vollständige Accommodation besitzt, eine vorübergehende Erwärmung letztere wieder theilweise aufhebt.)

Den Zustand, in welchem die Dämpfung auch bei längerem Schwingen ungeändert bleibt, nennt Pisati den elastischen Normalzustand (stato elastico normale); es gibt also für jede höchste Temperatur einen eigenen elastischen Normalzustand. Aus meinen im Vorhergehenden mitgetheilten Beobachtungen bin ich genöthigt, die Existenz eines solchen Normalzustandes zu bezweifeln. Es mag wohl die Zahl N oder das L constant sein für mehrere aufeinander folgende Beobachtungen. Lässt man aber durch einige Tage den Draht ruhig der gleichen Spannung ausgesetzt, so sinkt L doch wieder.

Man muss jedoch zufrieden sein, wenn beim Studium der Abhängigkeit von der Temperatur mehrere aufeinander folgende Beobachtungsreihen leidlich übereinstimmen.

Pisati beobachtete nun auf folgende Art. Er bestimmte zuerst bei der Zimmertemperatur die Zahl N, erhöhte dann die Temperatur in Intervallen von 10°—20° C., und beobachtete bei jeder solchen Temperatur wieder die Zahl N. Auf diese Weise stieg er in den meisten Fällen bis 300° C. Solcher Serien von Beobachtungen stellte er bei jedem Drahte mehrere an. Die ersten zeigten natürlich keine Übereinstimmung. Er machte desshalb so viele Serien, bis endlich die letzten drei ziemlich übereinstimmende Werthe lieferten, aus denen er nun die arithmetischen Mittel bildete, welche als dem elastischen Normalzustande angehörig, in den Tabellen verzeichnet sind.

Würde **Pisati** nur die Zahl N mittheilen, so würde seine ganze Arbeit werthlos sein. Glücklicherweise macht er aber noch Angaben, die, um in gewöhnlicher physikalischer Terminologie zu sprechen, das Decrement als Function der Amplituden darstellen. Er theilt nämlich die Zahl N in zehn gleiche Theile und berechnet zuerst, welche Bögen des Intervalles von 90° — 10° nach je $^1/_{10}\, N$ erreicht sein müssten, falls das Gesetz des constanten Quotienten zweier aufeinander folgender Amplituden bestehen würde. Diese Reihe der Bögen wäre: 90°0, 72·3, 58·0, 46·6, 37·4, 30·0, 24·1, 19·3, 15·5, 12·5, 10·0, entsprechend den Werthen von 0, $^1/_{10}\, N$, $^2/_{10}\, N$......N. Nun gibt er für die verschiedenen Drähte an, welche Bögen nach den einzelnen zehn Intervallen wirklich erreicht wurden. Eine solche Reihe (welche für den mit Nr. II bezeichneten Silberdraht gilt) war 90·0, 64·0, 50·1, 40·2, 32·7, 26·7, 21·8, 17·9, 14·5, 12·0, 10·0.

Diese Reihen sind, wie **Pisati** angibt, für ein und denselben Draht bei den verschiedenen Temperaturen bis zu einer gewissen Grenze dieselben, so dass z. B. für den hier in Betracht gezogenen Draht bei allen Temperaturen zwischen der Zimmertemperatur und 120° während des ersten Zehntels von N die Amplitude sich von 90° auf 64° verkleinerte. Für uns sind also verwendbar nur diejenigen Beobachtungen, welche unterhalb jener Grenztemperatur liegen, über diese hinaus reichen die gemachten Angaben nicht mehr aus, um aus N das L zu berechnen. Bei den zuletzt untersuchten Drähten sind auch für die höheren Temperaturen diese den zehn Intervallen von N entsprechenden Amplituden durch eigene Reihen angegeben, so dass die Beobachtungen an diesen Drähten auch bei den höheren Temperaturen verwerthet werden können. Bei einiger Liberalität kann man nun für die letzten vier Intervalle das logarithmische Decrement als constant betrachten; der Fehler, den diese Voraussetzung nach sich zieht, ist wenigstens gewiss nicht grösser als diejenigen Fehler, mit denen alle Beobachtungen bei der von **Pisati** angewandten mangelhaften Methode behaftet sind. Die Formel, nach der ich beim Drahte Nr. II das logarithmische Decrement aus der Zahl N berechnete, war:

$$L = 2\,\frac{\log.\, 21\cdot 8 - \log.\, 10\cdot 0}{0\cdot 4\, N}.$$

Es sind nämlich, während die Amplitude von 21·8 auf 10·0 sank, $0·4 \times N$ einfache Schwingungen zurückgelegt worden. Weil nun N die Zahl der einfachen Schwingungen angibt, ich aber unter L den Brigg'schen Logarithmus zweier gleichgerichteter Schwingungen verstehe, so kommt zum Vergleiche mit meinen Angaben vor den Quotienten noch der Factor 2 hinzuzusetzen. Nach so gebauten Formeln sind nun die folgenden Tabellen berechnet, der einfacheren Schreibeweise wegen jedoch wieder der mit 10^5 multiplicirten Werth von L eingetragen. Sie gehen nur bis zu jenen Temperaturen, für welche Pisati den Zusammenhang zwischen N und der Amplitude angibt, enthalten aber auch alle hierher gehörigen Resultate, welche überhaupt verwendbar sind.

Durch das wiederholte Erwärmen und Schwingenlassen während des Erwärmens erfuhren die Drähte in allen Fällen eine permanente Ausdehnung meist von einigen Millimetern. Unter der Länge (l) ist diejenige vor Beginn der Versuche verstanden; das Gleiche gilt vom Durchmesser (d). p bedeutet das spannende Gewicht, K das Trägheitsmoment. In allen Fällen, wo ich nicht eine specielle gegentheilige Angabe mache, war die höchste Temperatur, zu welcher der Draht während der Schwingungen gebracht wurde, 300°.

I. Silberdraht Nr. 1, hart.

$l = 643·4^{mm}$ $d = 0·468^{mm}$ $p = 309$ Grm. $K = 136$ Kgrm. Mm^2.

Für den ersten Silberdraht sind die Beobachtungen genauer mitgetheilt als für die übrigen Silberdrähte, es kann daher die erste Tabelle bis zu bedeutend höheren Temperaturen ausgedehnt werden, als die späteren. Hingegen ist dieser Tabelle schon die zweite Versuchsreihe zu Grunde gelegt, sie gilt daher nicht für den Zustand, welchen Pisati als den elastischen Normalzustand bezeichnet.

Eine Folge davon ist, dass die den höheren Temperaturen entsprechenden Werthe von L, wie die Tabelle uns lehrt, mangelhaft und unsicher sind.

t	L	t	L
29°	103	220	7003
53	184	230	6775
75	301	240	—
100	652	250	8560
120	954	260	7220
140	1846	270	10505
160	2952	280	9949
180	4472	290	11092
200	5912	300	15051
210	6337		

II. Silberdraht Nr. 2, hart.

$l = 608 \cdot 3^{mm}$ $d = 0 \cdot 504^{mm}$ $p = 482$ Grm. $K = 71 \cdot 30$ Kgr. Mm².

t	L	t	L
16°6	91	80·0	260
31·5	121	98·6	423
41·5	141	119·0	529
58·5	199	119·4	677
68 5	211		

III. Silberdraht Nr. 3, hart.

$l = 627 \cdot 9$ $d = 0 \cdot 370$ $p = 202$ $K = 20 \cdot 25.$

t	L
18·2	102
48·5	152
98·6	346
124·6	692

IV. Silberdraht Nr. 4, hart.

$l = 650 \cdot 5 \quad d = 0 \cdot 272 \quad p = 202 \quad K = 20 \cdot 25.$

t	L
17·7	102
40·0	127
58·5	171
98·6	420
119·4	1060

Die Tabelle enthält die Mittelwerthe der 3. und 4. Beobachtungsreihe, bei welcher der elastische Normalzustand noch nicht erreicht war. Es mussten jedoch die Versuche mit dieser Belastung abgebrochen werden, da sich das Gewicht als zu schwer für diesen Draht erwies; es wurden desshalb bei geringerer Belastung noch vier Reihen beobachtet; die Mittelwerthe der 7. und 8. Reihe sind in der folgenden Tabelle enthalten.

$p = 106 \qquad K = 6 \cdot 27.$

t	L	t	L
17·2	99	76·0	187
38·5	122	98·6	374
48·5	137	122·0	647
58·5	148		

Bei den höheren Temperaturen sind hier, also für den elastischen Normalzustand, die Werthe des L kleiner als in der früheren Tabelle. Für die niederen Temperaturen stimmen die Werthe ziemlich überein.

Diese letzten vier Tabellen enthalten auch Werthe von L für die Temperaturen, welche nahe um 17° liegen, und erlauben desshalb einen Vergleich. Ich habe nun unter Voraussetzung eines für die niederen Temperaturen geltenden linearen Verlaufes von L

diese Werthe auf die Temperatur von 17° corrigirt und in der folgenden Übersichtstabelle zusammengestellt.

II	92
III	100
IV *a*	101
IV *b*	99

Wenn man auch aus dieser Übereinstimmung nicht das Gesetz der Unabhängigkeit des *L* von Trägheitsmoment, Länge und Durchmesser ableiten könnte, so sieht man doch, dass diese Werthe jenem Gesetze recht gut Folge leisten. Den Draht I konnte ich nicht zu diesem Vergleiche heranziehen, da für ihn kein in der Nähe von 17° liegender Werth von *L* angegeben ist und dieser Draht auch den anderen Drähten gegenüber eine Ausnahmsstellung einnimmt, da er durch zwei Monate zu Vorversuchen verwendet worden war.

V. Silberdraht, weich.

$l = 657 \quad d = 0 \cdot 458 \quad p = 0 \cdot 309 \quad K = 136 \cdot 08.$

t	*L*	*t*	*L*
24°	70	117	206
67	99	147	362
97	138	197	900

VI. Eisen, weich.

$l = 660 \quad d = 0 \cdot 423 \quad p = 0 \cdot 309 \quad K = 136 \cdot 08.$

Beim Eisen ist die Accommodation sehr gross und die Abhängigkeit von der Temperatur kleiner als bei den anderen Metallen, das Platin ausgenommen. Dies hatte zur Folge, dass anfänglich selbst bei wachsender Temperatur *L* doch abnahm; als aber bei Wiederholung der Beobachtungen die Reihen übereinstimmend wurden, war auch diese Abweichung verschwunden, und es ergab sich wie bei den übrigen Metallen mit steigender Temperatur eine Zunahme des *L*, was die folgende Tabelle zeigt.

t	L	t	L
19·5	39·8	140	81·5
47	40·8	160	114·1
77	45·0	190	201·4
107	55·2		

Um die Grösse der Accommodation ermessen zu können, theile ich mit, dass beim Beginne der Beobachtungen und bei der Zimmertemperatur zur Reduction der Amplitude von 90° auf 10° 600 Schwingungen nothwendig waren, schliesslich aber 4300.

VII. Stahl, weich.

$l = 651 \quad d = 0\cdot494 \quad p = 0\cdot309 \quad K = 130\cdot08.$

t	L	t	L
22	23·6	97	27·3
47	23·9	140	34·4
68	24·9	170	40·0

Auch beim weichen Stahldrahte war die Accommodation sehr bedeutend. Anfänglich geschah die Reduction der Amplitude von 90° auf 10° durch 1200 Schwingungen, schliesslich durch 7300.

VIII. Kupfer, hart.

$l = 651 \quad d = 0\cdot495 \quad p = 0\cdot482 \quad K = 71\cdot30.$

t	L	t	L
12°	64·0	100	94
50	66·8	150	293
75	73	175	732

IX. Kupfer, weich.

$l=631 \quad d=0\cdot386 \quad p=0\cdot299 \quad K=130\cdot09.$

Maximaltemperatur 250°.

t	*L*	*t*	*L*
28°	40	200	884
50	43	210	1200
75	47	220	1600
100	54	230	2212
125	88	240	3004
150	176	250	3504
175	396		

X. Messing, hart.

$l=650 \quad d=0\cdot495 \quad p=0\cdot309 \quad K=136\cdot08.$

t	*L*	*t*	*L*	*t*	*L*
20	24·6	175	461	250	4610
50	27·9	190	615	260	6160
75	33·6	200	923	270	7100
100	48·6	220	1346	280	7690
125	83·9	230	2310	290	9230
150	205	240	3080	300	11540

XI. Messing, weich.

$l=635 \quad d=0\cdot381 \quad p=0\cdot299 \quad K=130.09.$

Maximaltemperatur 250°.

t	*L*	*t*	*L*
29·5	42·9	200	685
50	46·0	210	1007
75	49·2	220	1429
100	52·7	230	2140
125	67·1	240	3293
150	109	250	4231
175	257		

XII. Gold, hart.

$l = 658 \quad d = 0 \cdot 508 \quad p = 0 \cdot 299 \quad K = 130 \cdot 09.$

Maximaltemperatur 250°.

t	*L*	*t*	*L*
23·4	37·1	200	561
50	39·1	210	722
75	45·0	220	935
100	56·2	230	1120
125	85 7	240	1400
150	153	250	1870
175	306		

XIII. Platin, hart.

$l = 644 \quad d = 0 \cdot 494 \quad p = 0 \cdot 309 \quad K = 136 \cdot 08.$

t	*L*	*t*	*L*
25	21·9	200	41·2
50	21·6	225	52·5
110	23·7	250	72·2
125	25·5	275	96·2
150	27·9	300	133
175	31·5		

Auch beim Platin nahm bei den ersten Versuchen mit wachsender Temperatur *L* entschieden ab, und selbst nachdem die Accommodation schon bedeutend eingetreten war, zeigt sich noch bei den niederen Temperaturen eine Abweichung vom gewöhnlichen Gesetze. Es wird jedoch Niemand daran zweifeln, dass bei noch vollständigerer Accommodation das harte Platin keine Ausnahme von den übrigen Metallen bilden wird. Das Platin zeigt eben unter allen Metallen die geringste Abhängigkeit von der Temperatur, und es kann daher die noch vorhandene Accommodation leicht einen überwiegenden Einfluss bilden.

XIV. Platin, weich.

$l = 651 \quad d = 0 \cdot 506 \quad p = 0 \cdot 299 \quad K = 130 \cdot 09.$

Maximaltemperatur 250°.

t	*L*	*t*	*L*
24·5	17·7	150	28·1
50	18·3	175	32·2
75	22·4	200	39·6
100	23·8	225	60·0
125	25·6	250	83·0

Beim ausgeglühten Platindrahte ist also der Verlauf regelmässig.

XV. Aluminium, hart.

$l = 653 \quad d = 0 \cdot 507 \quad p = 0 \cdot 211 \quad K = 89 \cdot 81.$

t	*L*	*t*	*L*
23·4	172	175	3040
50	272	200	5250
75	495	220	7210
100	754	230	8030
125	1080	240	8880
150	1700	250	9950

Das Aluminium zeigt von allen Metallen die stärkste Dämpfung.

Über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in Röhren.

Von Dr. **O. Tumlirz,**
Assistenten der Physik an der Prager Universität.

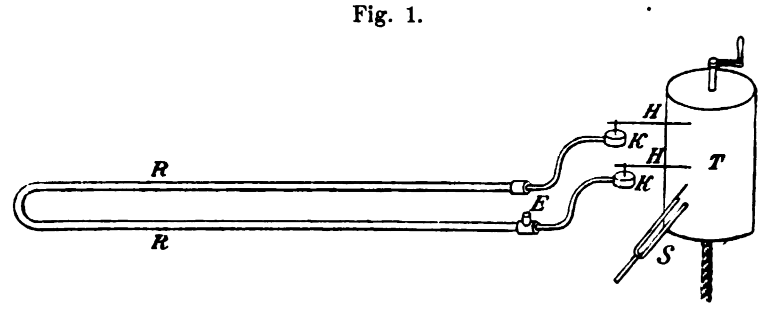
(Mit 2 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1879.)

In der Absicht, die Grösse der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Verdichtungs- und Verdünnungswellen von endlicher Schwingungsweite, das Gesetz der Abnahme derselben mit der Entfernung von der Schallquelle und ihrer Abhängigkeit von der Grösse der Gleichgewichtsstörung in der Schallquelle zu bestimmen, unternahm ich eine Reihe von Versuchen, die ich zwar noch nicht zu Ende geführt habe, deren erster Theil jedoch ein für sich abgeschlossenes Ganze bildet. Die Resultate dieses Theiles der Versuche will ich im Folgenden mittheilen.

Das Princip, nach welchem ich auf Prof. Mach's Vorschlag vorging, war ein höchst einfaches und bestand darin, dass der

Fig. 1.

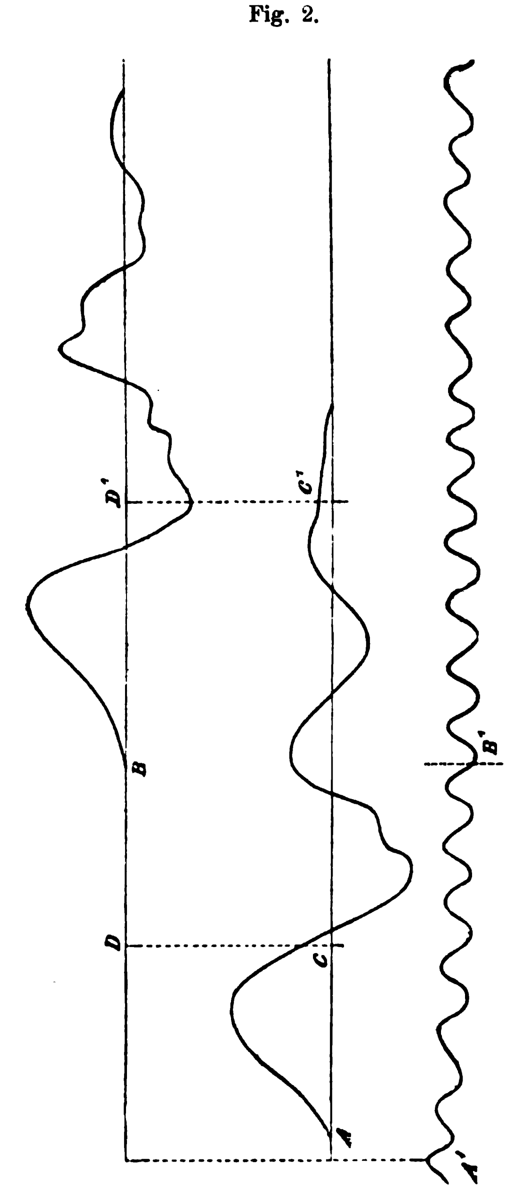


an einer bestimmten Stelle *E* (Fig. 1) durch den Schlag auf einen mit einer Membran überspannten Trichter erzeugte Schall mittels zweier Marey'scher Manometerkapseln *KK* und der daran befestigten Hebelarme *HH* auf einer berussten, mit der Hand in Rotation versetzten Trommel *T*, an der zur Zeitbestimmung eine elektrische Stimmgabel *S* schrieb, deren Schwingungszahl 127·5 war, zwei Marken gab, die eine herrührend von der direct zur

Trommel gehenden, die andere von der durch eine 2·4 Cm. weite Röhre *R* aus Blech fortschreitenden Welle.

Auf *T* entstand in Folge dessen eine Zeichnung. (Fig. 2.)

Fig. 2.



Um nun die Strecke, um welche die Welle *B* hinter der Welle *A* zurückblieb, zu messen und daraus die Zeit der Verspätung zu bestimmen, liess ich die Hebelarme auf der Trommel nochmals die von ihnen früher beschriebenen Linien durchlaufen, wodurch ich die Linien *ACC'*, *DBD'* erhielt, welche zur scharfen Markirung der Trennungs- und Anfangspunkte *A*, *B* der Wellen dienten. Bei *D* und *C* oder *D'* und *C'* liess ich bei ruhender Trommel Marken schreiben. Jene Strecke ist dann gleich $AC+DB$ oder $AC'-BD'$. Trägt man nun dieselbe auf dem von der Stimmgabel beschriebenen zugehörigen Curvenstück auf, so erhält man sofort aus der so bestimmten Anzahl von Stimmgabelschwingungen die Zeit der Verspätung.

Zwar hat dieses Princip bereits Herr Bichat[1], bevor ich noch meine Arbeit beendigen konnte, zu Schulexperimenten, und zwar zur beiläufigen Bestimmung der Geschwindigkeit des Schalles, das heisst von Wellen von unendlich kleinen Verdichtungen angewandt, jedoch keineswegs zu genauen Messungen benützt.

Um zu erfahren, welcher Grad von Genauigkeit nach diesem Princip zu erreichen ist, unternahm ich es, vor allem die Fortpflanzungsgeschwindigkeit gewöhnlicher Schallwellen zu bestimmen, und es gelang mir, nachdem ich durch einige Übung alle Umstände, die die Genauigkeit des Resultates beeinflussen, kennen gelernt hatte, für die Schallgeschwindigkeit Werthe zu bekommen, die sowohl durch ihre Übereinstimmung untereinander als auch mit den von anderen bereits gefundenen Werthen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in Röhren bei einem so einfachen Apparate wohl überraschten. Es ergaben sich nämlich, nachdem die Luft in den Röhren durch Chlorcalcium gehörig entfeuchtet war, folgende Zahlen:

I.

Länge der Röhre *R*	Temperatur in Celsius	Das Mittel der Anzahl der Stimmgabelschwingungen	Zahl der Ablesungen	auf 0° reducirte Schallgeschwindigkeit
20m98	15·5°	7·86	5	331·10
	15·5	7·88	5	330·21
	15·5	7·87	7	330·64
	16·5	7·83	6	331·77
	16	7·87	5	330·31
	15	7·88	6	330·51
	15	7·864	7	331·18
			41	330·817

[1] D'Almeida, Journal de physique. T. VII, pag. 330.

II.

Länge der Röhre *R*	Temperatur in Celsius	Zahl der Ablesungen	Das Mittel der Anzahl der Stimmgabel-schwingungen	auf 0° reducirte Schall-geschwindigkeit
42^m	21·4	7	15·61	330 36
	21·1	7	15·607	330·43
	21·1	8	15·575	330·70
	22·2	9	15·572	330·69
	21·7	9	15·583	330·77
	21·7	11	15·595	330·49
	21 8	6	15·6	330·45
	21·8	16	15·59	330·58
	20·3	9	15·6	330·60
	20·3	5	15·6	330·60
		87		330·575

Die Zahl 330·575 ist die genauere, da die Fehler, die man bei der Ablesung im letzteren Falle ($R = 42^m$) begeht, im Ganzen und Grossen halb so gross sind, als bei der Länge $20^{\cdot m}98$.

Nachdem ich mich auf diese Weise überzeugt hatte, dass man mit Hilfe dieser Methode sehr genaue Resultate erzielen kann, wandte ich dieselbe sofort zur Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit starker Verdichtungswellen an, worüber ich jedoch erst in einer folgenden Mittheilung berichten kann.

Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer.

II. Die nicht basischen Bestandtheile.

Von Dr. **H. Weidel** und **G. L. Ciamician.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. Barth XXXV.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. October 1879.)

Th. Anderson[1] hat in einer Reihe von Abhandlungen die Resultate seiner Untersuchungen über die basischen Bestandtheile des sogenannten animalischen Theers veröffentlicht. Trotzdem er diesen Theil so erschöpfend behandelt, so theilt er über die Hauptmasse des Theers, welche nicht basische Eigenschaften besitzt, doch nur äusserst wenig mit. Er schreibt darüber:

„Mit der Untersuchung dieses Theiles, der bei der Destillation des Knochenöls gewonnenen Producte, habe ich mich bis jetzt noch nicht ausführlicher beschäftigt. Ich fand indessen, dass der flüchtigste Theil des Öles, wenn er nach Abscheidung der Basen wiederholt rectificirt wird, einen weniger unangenehmen Geruch annimmt und zuletzt eine Substanz liefert, die bei der Behandlung mit Salpetersäure und dann mit Schwefelammonium die Reaction des Anilin gibt, was auf die Gegenwart von Benzin im Öle hindeutet. Es wird daher wahrscheinlich, dass diese Reihe homologer Kohlenwasserstoffe einen Bestandtheil des Öles ausmache; allein können sie das Öl nicht bilden, da ich fand, dass bei längerem Kochen desselben mit Kali eine Ammoniakentwickelung; und wenn man die kalihaltige Lösung mit Schwefelsäure übersättigt, ein Geruch nach Buttersäure oder irgend einer andern fetten Säure auftritt. Es lässt sich hieraus der Schluss ziehen, dass das Öl auch die Nitrile dieser Säuren enthalten müsse."

Auch die letzte Abhandlung enthält keine weiteren Aufschlüsse über diesen Theil des Öles.

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 70. 32, 80. 44, 94. 358, 105. 335, 153. 270.

Die Resultate der folgenden Untersuchung werden zeigen, dass die Hauptmasse der nicht basischen Bestandtheile des Thieröls nur zum Theil in der von Anderson vermutheten Weise zusammengesetzt sind.

Als Material für unsere Untersuchung diente Knochentheer, welcher mehrmals umdestillirt, hierauf mit Säuren und dann mit Wasser ausgeschüttelt war, aus welchem also alle Basen vollständig entfernt gewesen sind und der, wie schon anderen Ortes[1] erwähnt wurde, in drei Fractionen getheilt war, es sind:

I.	von	98°	bis	150°
II.	„	150°	„	220°
III.	„	220°	über	360°

Untersuchung der Fraction I.

Zunächst beabsichtigten wir eine Trennung der einzelnen Individuen durch Fractioniren zu erzielen, allein sowohl diese, als auch die Partien II und III erwiesen sich als unentwirrbare Gemische, so dass wir nothgedrungener Weise von unserem Vorhaben abstehen mussten; denn constante Siedepunkte waren nicht zu erhalten und die Rectificate wurden an der Luft und am Licht fortwährend braun und schmierig.

Wir wollen die einzelnen Versuche, die wir anstellen mussten um einen Weg zu finden, nicht erst ausführlich beschreiben, sondern gleich das Verfahren angeben, nach welchem es uns gelungen ist, einzelne Verbindungen aus dem Theer theils zu isoliren, theils die Existenz derselben aus deren Umwandlungsproducten ausser Zweifel zu stellen.

Jede der drei Fractionen wurde (nachdem die Basen entfernt waren) nochmals destillirt, hierauf mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, dann mit Ätzkali, bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung gekocht und endlich der Rest durch Fractioniren getrennt.

Die Fraction I gab beim Ausschütteln mit Ätzlauge an dieselbe nichts ab, wesswegen wir dieselbe sofort mit gepulvertem

[1] Akad. Ber. 1879. Mai-Heft

Kalihydrat anhaltend im Sieden erhielten. (Diese Operation führten wir in einer circa 15 Liter fassenden kupfernen Retorte aus.) Hiebei entweichen Ströme von Ammoniak. Nach mehreren Stunden mässigt sich die Entwickelung des Gases und der Retorteninhalt erstarrt beim Abkühlen zu einer weichen, von Krystallen durchsetzten Masse, welche zum Theil im Wasser sehr leicht löslich ist und dadurch von dem unangegriffenen Öle getrennt werden kann, das man mittelst gespannter Wasserdämpfe von der Kaliverbindung *(A)* abdestillirt.

Man erhält nun ein schon viel weniger luft- und lichtempfindliches Öl, welches von der wässerigen Flüssigkeit *(B)* getrennt und nach dem Trocknen mit neuen Mengen Ätzkali gekocht wird.

Diese Operationen, bei welchen immer neue Mengen von *(A)* und *(B)* gewonnenwerden, müssen, so lange als noch Ammoniak gebildet wird, wiederholt werden. Bei der letzten Destillation mit Wasserdampf endlich erhält man ein nur wenig gefärbtes öliges Destillat *(C)*, welches nach dem sorgfältigen Trocknen durch Fractionirung in einen von 110 bis 130° übergehenden Theil *(D)* und in einen zwischen 130 bis 180° siedenden Theil *(E)* getrennt wird.

Die wässerige Lösung der Kaliverbindungen *(A)* wird von geringen Mengen ausgeschiedener, harziger, schmieriger Producte durch Filtration befreit und hierauf durch Abdampfen concentrirt. Da Äther der Flüssigkeit nichts entzieht, so übersättigt man dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure. Es scheidet sich hiedurch ein noch sehr dunkelgefärbtes Öl ab, das den penetranten Geruch der niederen Fettsäuren besitzt. Man trennt dasselbe von der wässerigen Flüssigkeit und reinigt es durch Destillation mit Wasserdämpfen. Dieses Öl ist ein Gemenge von fetten Säuren, deren Trennung wir weiter unten beschreiben wollen. Die wässerige Lösung enthält noch eine kleine Menge dieser Säuren, die mittelst Äther derselben entzogen werden.

Die Trennung der Fettsäuren gelingt am besten mit Hilfe der Äthyläther. Zu diesem Ende fügten wir zu einem Gemische aus gleichen Theilen Säure und absolute Alkohol, in der von

Lieben und Rossi[1] angegebenen Weise, das halbe Gewicht concentrirter Schwefelsäure hinzu und unterwarfen die abgeschiedenen entsäuerten Äther der fractionirten Destillation. Nach oftmaliger systematischer Wiederholung dieser Operation erhielten wir folgende constante Siedepunkte: 98°, 121°, 144 und 160°.

Die Menge des zwischen 98° und 100° übergehenden Antheils war trotz der grossen Menge von Material, welches wir in Arbeit nahmen, ausserordentlich gering. Siedepunkt, sowie die physikalischen Eigenschaften lassen es aber sicher erscheinen, dass diese Fraction propionsaurer Äthyläther ist.

Die bei 121° constant siedende Flüssigkeit gab bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel $C_4H_7(C_2H_5)O_2$ übereinstimmen.

0·2150 Grm. Substanz gaben 0·4884 Grm. Kohlensäure und 0·2035 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	$C_4H_7(C_2H_5)O_2$
C .... 61·95	62·07
H .... 10·51	10·34

Ein Theil dieses Äthers wurde in geschlossenen Flaschen verseift; die abgeschiedene Säure hatte nach dem Trocknen den Siedepunkt 163°, welcher der normalen Buttersäure[2] entspricht.

Zum Überflusse haben wir das Kalksalz dargestellt, welches beim Trocknen ein Molekül Wasser verliert (Isobuttersaurer Kalk gibt 3 Moleküle Wasser ab).

0·3538 Grm. Substanz gaben 0·0270 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	$(C_4H_7O_2)_2Ca+H_2O$
H_2O .... 7·63	7·75.

Die Kalkbestimmung ergab:

0·3268 Grm. Substanz gaben 0·0855 Grm. Kalk.

In 100 Theilen:

	$(C_4H_7O_2)_2Ca$
Ca .... 18·67	18·70.

---

[1] Annal. Chem. u. Pharm. 159. 76.

[2] Lieben u. Rossi, ebendaselbst 158. 137.

Der bei 144·6° siedende Antheil gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·1528 Grm. Substanz gaben 0·3610 Grm. Kohlensäure und 0·1495 „ Wasser.
II. 0·2230 „ Substanz „ 0·5280 „ „ „ 0·2185 „ Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_5H_9(C_2H_5)O_2$
C....	64·43	64·57	64·61
H....	10·86	10·89	10·78.

Die aus dem Äther dargestellte Säure besass den Siedepunkt 184°,[1] welcher zusammengehalten mit dem Siedepunkt des Äthers 144°[2] die Identität derselben mit normaler Valeriansäure beweist, was auch durch die Analyse des Kalksalzes bestätigt wurde.

0·3340 Grm. Substanz verloren bei 100°, 0·0236 Grm. Wasser

In 100 Theilen:

		$(C_5H_7O_2)Ca+H_2O$
H_2O....	7·06	7·02.

0·3104 Grm. des trockenen Salzes gaben 0·0717 Grm. Kalk.

In 100 Theilen:

		$(C_5H_9O)_2Ca$
Ca....	16·49	16·53.

Der bei 160 constant siedende Äther wurde nach Analyse und Dampfdichte[3] als Capronsäureäther erkannt.

---

[1] Lieben u. Rossi fanden für diese Säure den Siedepunkt 184° C. (Annal. d. Chem. u. Pharm. 159. 58).

[2] Lieben u. Rossi fanden für diesen Äther den Siedepunkt 144·6°C. (ebendaselbst 165. 117).

[3] Die Dampfdichten-Bestimmungen wurden nach der von Goldschmiedt u. Ciamician angegebenen Methode ausgeführt (Akad.-Ber. 1875. März-Heft).

0·2440 Grm. Substanz gaben 0·5940 Grm. Kohlensäure und 0·2450 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_6H_{11}(C_2H_5)O_2$
C	66·39	66·66
H	11·15	11·11.

Die Dampfdichte ergab:

Angewandte Substanz	0·0295	Grm.
Gewicht des angewandten Quecksilbers	986·3	„
„ „ ausgeflossenen „	125·9	„
Anfangstemperatur	24° C.	
Endtemperatur des Bades	212° C.	
Abgemessene Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	96 Mm.	
Barometerstand	744·9 „	

Hieraus berechnet sich die

		$C_6H_{11}(C_2H_5)O_2$
Dampfdichte zu	72·5	72·0

Die aus dem Äther abgeschiedene Säure ging bei 196° über und lieferte bei der Analyse Zahlen, welche mit den für die Formel $C_6H_{12}O_2$ berechneten vollkommen übereinstimmen.

0·2370 Grm. Substanz gaben 0·5378 Grm. Kohlensäure und 0·2235 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_6H_{12}O_2$
C	61·89	62·06
H	10·47	10·36.

Da Äther und Säure die richtigen Siedepunkte besitzen, so ist wohl nicht zu zweifeln, dass diese Substanz mit Isocapronsäure identisch ist.

Ein kleiner Rest der Äther ging über 160° über. Er wurde mit den später zu beschreibenden Äthern der Rohfraction II vereint.

Die bereits beschriebenen wie noch zu erwähnenden Säuren der Fraction II und III sind im Knochenöl nicht als solche vor-

handen, sondern gehen erst durch die Einwirkung des Ätzkalis hervor, wobei ausser Ammoniak keine weiteren Zersetzungsproducte gebildet werden. Es ist daher die schon von Anderson ausgesprochene Annahme, dass im Knochenöl die Nitrile der Fettsäuren enthalten seien, wohl gerechtfertigt.

Die wässerige mit *(B)* bezeichnete Flüssigkeit enthält eine geringe Quantität einer krystallisirbaren Substanz, die derselben mittelst Äther entzogen werden konnte. Nach dem Abdestilliren hinterblieb die Verbindung anfänglich flüssig, erstarrte aber nach kurzer Zeit. Die Reinigung gelingt durch öfteres Umsublimiren im Wasserstoffstrom, wobei weisse, perlmutterglänzende, benzoesäureartige Blättchen erhalten werden, die einen schwachen schweissartigen Geruch besitzen. Dieser Körper ist im kalten und warmen Wasser, sowie Äther und Alkohol leicht löslich. Er schmilzt bei 114—116° C.

Die Analysen, die physikalischen Eigenschaften und die Zersetzungsproducte sprechen dafür, dass die Substanz Valeramid ist.

Zum Vergleiche haben wir aus einer kleinen Quantität des normalen valeriansauren Äthyläthers das Valeramid nach der Vorschrift von Dumas[1] dargestellt und haben dasselbe, abgesehen von einer kleinen Differenz im Schmelzpunkte, in jeder Beziehung identisch mit diesen gefunden.

Die Analysen des aus dem Theer erhaltenen Valeramids gaben:

I. 0·2506 Grm. Substanz gaben 0·5606 Grm. Kohlensäure und 0·2380 Grm. Wasser.

II. 0·1830 Grm. Substanz gaben 22·2 Grm. Stickstoff bei 15° C. und 742 Mm.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_5H_9O-NH_2$
C....	60·98[2]	—	59·45
H....	10·55	—	10·89
N....	—	13·88	13·86.

---

[1] Gmelin, Handbuch der Chemie, V. 615.

[2] Die Kohlenstoffbestimmung ist, da uns eine vollkommene Reinigung der Substanz nicht gelang, etwas zu hoch ausgefallen.

Unser Körper gibt ebenso wie das Valeramid bei der Behandlung mit Ätzkali sowohl, als auch mit Säuren als Spaltungsproduct normale Valeriansäure, die an den Eigenschaften und durch die Analyse des Kalksalzes erkannt wurde.

Was die Ausbeute an Valeramid anbelangt, so ist dieselbe ausserordentlich gering und wir konnten, obwohl wir circa 40 Kilo der Fraction I verarbeiteten, doch nur 20 Grm. erhalten.

Die mit *(C)* bezeichnete Portion zeigt das bemerkenswerthe Verhalten, selbst mit sehr verdünnten Mineralsäuren zu einer kautschukähnlichen, rothen Masse zu erstarren und dabei ein Öl abzuscheiden, welches diese Eigenschaft nicht mehr besitzt.

Diese Verharzung tritt mit concentrirten Mineralsäuren mit explosionsartiger Heftigkeit ein. Man kann sich jedoch leicht überzeugen, dass nicht alle Theile des Destillates *(C)* diese Eigenschaft in gleichem Maasse besitzen, vornehmlich wird die flüchtigere Partie leicht zu dem rothen Körper umgewandelt, während der höher siedende Antheil durch Säuren nur unerheblich verändert wird. Dies war auch der Grund, warum wir *C* in die zwischen 110 — 130° siedende Fraction *(D)* und in die zwischen 130—180° übergehende *E* theilten.

D besteht aus wenig Toluol und Äthylbenzol während die Hauptmasse Pyrrol ist. Die Trennung wurde auf folgende Art bewerkstelligt. Durch fractionirtes Destilliren erhält man einen bei 115° ziemlich constant siedenden Theil, von da ab steigt das Thermometer bis auf 130 sehr langsam, und wird endlich bei 134° constant.

Das bis 115° Übergehende wird nach wiederholtem Destilliren durch Säuren kaum verändert, musste aber doch, um die letzten Spuren des verharzenden Körpers zu beseitigen, mit concentrirter Salzsäure in geschlossenen Flaschen auf 100° erhitzt werden. Nach dieser Operation war der Siedepunkt des ausgeschiedenen und getrockneten Öles bei 111°, welcher mit dem des Toluols übereinstimmt. Auch die übrigen Eigenschaften sprachen für die Identität.

Das Äthylbenzol wurde wie das Toluol aus der über 130° siedenden Portion durch Einwirkung von Salzsäure von dem

Verharzenden getrennt. Es besass nach dem Rectificiren den Siedepunkt 134° und gab bei der Analyse sowohl, als auch bei der Bestimmung der Dampfdichte Zahlen, welche mit der Formel C_8H_{10} vollkommen übereinstimmen.

0·2149 Grm. Substanz gaben 0·7125 Grm. Kohlensäure und 0·1903 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		C_8H_{10}
C	90·42	90·56
H	9·84	9·44.

Gewicht der angewandten Substanz	0·0280	Grm.
„ des „ Quecksilbers	1020	„
„ „ ausgeflossenen „	147	„
Anfangstemperatur	16°	C.
Endtemperatur des Bades	196°	C.
Abgemessene Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	95	Mm.
Barometerstand	745·6	Mm.

		C_8H_{10}
Dampfdichte	58	53·0.

Dass die vorliegende Verbindung Äthylbenzol, und nicht etwa eines der Xylole sei, wurde durch die Einwirkung oxydirender Agentien bewiesen, wobei der in Rede stehende Kohlenwasserstoff ziemlich glatt Benzoesäure lieferte, welche am Schmelzpunkt erkannt wurde.

Weitaus am schwierigsten war die Reindarstellung des Pyrrols, da wir lange keine Methode fanden, dasselbe von den begleitenden Kohlenwasserstoffen zu trennen. Anderson sowie die späteren Untersucher dieses Körpers, haben ihn aus den sauren Ausschüttlungswässern, welche bei der Gewinnung der Pyridinbasen erhalten werden, durch Destillation gewonnen. Aus diesem Grunde erklärt es sich auch, dass Anderson und Andere nur geringe Mengen des Pyrrols in Händen hatten, denn es ist, wie wir uns überzeugten, in Wasser sehr wenig, in Salzlösungen allerdings etwas reichlicher löslich. Anfänglich beabsichtigten wir das Pyrrol in Form der von Anderson beschriebenen Quecksilberverbindungen abzuscheiden, um durch Zerlegung dieser zu

dem Körper zu gelangen. Unser Destillat gab mit Leichtigkeit die Doppelverbindung, allein bei Zersetzung derselben, welche wir mit Säuren, Basen, Schwefelwasserstoff, Schwefelammon, Jodkalium, Chlorammon etc. vornahmen, erhielten wir immer nur das von ihm beschriebene Pyrrolroth.

Die einzige Verbindung, welche uns zum Ziele verhalf, war die mit Kalium, welche leicht aus den zwischen 115—130° siedenden Partien hergestellt werden kann, wenn man so lange Kaliumstücke in die erwärmten Öle (die in einem Kolben mit Rückflusskühler sich befinden) einträgt als dieselben noch gelöst werden. Die Bildung erfolgt unter den schon von Lubavin[1] angegebenen Erscheinungen. Das Pyrrolkalium wird nach dem Erkalten von der Flüssigkeit getrennt und hierauf anhaltend mit absolutem Äther gewaschen.

Alle diese Operationen müssen, der leichten Zersetzlichkeit des Präparates halber rasch ausgeführt werden. Das so gereinigte Pyrrolkalium bringt man unter Wasser, wodurch Pyrrol neben Ätzkali gebildet wird. Durch Destillation im Dampfstrom werden die beiden Producte getrennt. Die abgehobene Ölschichte trocknet man durch frisch geschmolzenes Ätzkali und fractionirt sie hierauf. Mit Ausnahme weniger Tropfen geht die ganze Menge zwischen 126 bis 127° über. Unser so erhaltenes Präparat zeigt einige kleine Abweichungen von den Eigenschaften des Pyrrols wie sie Anderson und Andere angeben. Diese Differenz bezieht sich insbesonders auf den Siedepunkt, der in allen Handbüchern zu 133° angegeben ist, während unser absolut reines Product bei einem Barometerstand von 746·5 Mm. den Siedepunkt 126·2° C. besass, den es auch trotz oftmaligen Umdestillirens, Entwässern etc. behielt.

Das Pyrrol hat bei 12·5° C. die Dichte von 0·9752. Der Geruch ist anfänglich angenehm chloroformartig, hinterher etwas beissend. Es ist frisch destillirt eine vollkommen farblose, stark dispergirende Flüssigkeit, die sich (wenn das Präparat vollkommen rein war) durch einige Zeit farblos erhält; erst nach einigen Tagen wird es gelb, endlich dunkelbraun. Die übrigen Eigen-

[1] Berl. Ber. 1860. 99.

schaften, wie die leichte Angreifbarkeit durch Säuren zeigt auch unsere Substanz im hohen Grade.

Wir zweifeln keinen Augenblick, dass trotz der Siedepunktsdifferenz das von Anderson beschriebene Pyrrol mit unserem identisch ist.

Analysen und Dampfdichte stimmen auf die Formel C_4H_5N.

I. 0·1788 Grm. Substanz gaben 0·4680 Grm. Kohlensäure und 0·1230 „ Wasser.

II. 0·1420 „ Substanz „ 0·3720 „ „ „ 0·0973 „ Wasser.

III. 0·1720 „ Substanz „ 31 CC. Stickstoff bei 15° C. und 751·3 Mm.

In 110 Theilen:

	I.	II.	III.	C_4H_5N
C....	71·38	71·45	—	71·64
H....	7·64	7·61	—	7·46
N....	—	—	20·62	20·90.

Gewicht der angewandten Substanz	0·0318 Grm.
„ des „ Quecksilbers	1020 „
„ „ ausgeflossenen „	242·5 „
Anfangstemperatur des „	16° C.
Endtemperatur des Bades	190° C.
Wirksame Höhe der Quecksilbersäule	100 Mm.
Barometerstand	746·5.

Aus diesen Daten berechnet sich die Dampfdichte

$$D = 33{\cdot}57 \qquad \underbrace{33{\cdot}50.}_{C_4H_5N}$$

Anderson (l. c.) beschreibt unter dem Namen Pyrrolroth den durch Einwirkung von Säuren auf das Pyrrol hervorgehenden Körper und betrachtet ihn nach der Formel $C_{12}H_{14}N_2O$ zusammengesetzt. Er stellt für die Bildung dieser Verbindung die Gleichung:

$$3\underbrace{C_4H_5N}_{\text{Pyrrol.}}+H_2O=\underbrace{C_{12}H_{14}N_2N}_{\text{Pyrrolroth.}}+NH_3$$

auf.

Wir haben die Richtigkeit dieser Gleichung geprüft und konnten in der That die der Gleichung entsprechende Menge auffinden. Bei Anwendung von 5·008 Grm. Pyrrol erhielten wir 2·4300 Grm. Platin, entsprechend 0·418 Grm. Ammoniak, wenn Pyrrol mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler erwärmt, das gebildete Harz filtrirt, sorgfältig auswäscht und die Flüssigkeit mit Platinchlorid eindampft.

Für 5·008 Grm. Pyrrol berechnen sich 0·423 Grm. Ammoniak, gefunden wurde 0·418.

Das Pyrrolroth aber konnten wir niemals von constanter Zusammensetzung erhalten; nicht nur beim längeren Auswaschen und Stehen an der Luft, sondern auch beim Trocknen im Wasserbade nimmt es Sauerstoff auf. Dadurch scheint auch die fortwährende Farbenveränderung bedingt zu sein, denn frisch bereitetes Harz ist orangeroth, wird jedoch bald braunroth und schliesslich braunschwarz.

Die Analysen zweier sorgfältig dargestellter Präparate bestätigen die ausgesprochene Behauptung.

I. 0·2242 Grm. Substanz gaben 0·6120 Grm. Kohlensäure und 0·1202 „ Wasser.
II. 0·2320 „ Substanz, welche auf 120° getrocknet war, gaben 0·6185 Grm. Kohlensäure und 0·1005 Grm. Wasser.
III. 0·2705 Grm. Substanz, welche auf 100° getrocknet war, gaben 23 CC. Stickstoff bei 20° C. und 744·8 Mm.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.
C....	74·44	72·66	—
H....	5·95	4·81	—
N....	—	—	9·54

Goldschmidt[1] beschreibt eine flüchtige krystallisirte Säure, welche durch die Einwirkung von Silberoxyd auf das Pyrrol entsteht. Da wir über grosse Mengen dieses Körpers verfügten, versuchten wir auch diese Säure darzustellen, allein die Menge des

[1] Zeitschrift f. Chemie 1867. 280.

gebildeten Productes ist so gering, dass vorläufig an eine Weiterführung dieser Reaction nicht zu denken war. Eine spätere Untersuchung soll hier anknüpfen und über diesen Gegenstand weiter berichten.

Die Fraction *E* enthält drei Kohlenwasserstoffe, zwei von der Formel „$C_{10}H_{16}$" und einen von der Zusammensetzung „C_9H_{14}", deren Trennung und Reinigung wir auf folgende Art bewerkstelligten. Erstlich wurde das Pyrrol, welches diese Fraction noch verunreinigte, durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in geschlossenen Flaschen auf 100°, in das nicht flüchtige Pyrrolroth verwandelt. Diese Behandlung musste, weil die letzten Spuren sehr schwer zu entfernen sind, öfters wiederholt werden.

Das gewaschene und entsäuerte Öl wurde mit Wasserdämpfen destillirt, hierauf getrocknet und mit festem Kali anhaltend gekocht, damit die letzten Spuren der Nitrile, die sich der Zersetzung entzogen hatten, zerstört werden. Sobald kein Ammoniak mehr gebildet wird, unterbricht man diese Operation, rectificirt die Kohlenwasserstoffe über Natrium und trennt endlich die einzelnen Individuen durch öfteres systematisches Fractioniren; bei 153°, bei 165° und bei 172° wurden constante Siedepunkte gewonnen.

Der bei 153° siedende Kohlenwasserstoff stellt eine farblose leichtbewegliche Flüssigkeit dar, welche einen eigenthümlich süsslichen, ätherischen Geruch besitzt. Er ist leichter als Wasser und siedet bei einem Barometerstand von 748·7 Mm. bei 153·5° C.

Die Analysen ergaben:

I. 0·2150 Grm. Substanz gaben 0·6978 Grm. Kohlensäure und 0·2252 „ Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	C_9H_{14}
C	88·55	88·52
H	11·63	11·48.

Diese Zahlen führen zu der angegebenen Formel, welche auch durch die Dampfdichte bestätigt wird.

	I.	II.
Gewicht der angewandten Substanz....	0·0285 Grm.	0·0263 Grm.
„ des „ Quecksilbers.	1020 „	982 „
„ „ ausgeflossenen „	137 „	134·5 „
Anfangstemperatur des „ .	18° C.	13° C.
Endtemperatur des Bades	200° C.	218° C.
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule ...	95 Mm.	100 Mm.
Barometerstand	744 Mm.	751 Mm.

	I	II	C_9H_{14}
$D=$	61·4	61·3	61·0.

Der Kohlenwasserstoff liefert bei der Oxydation sowohl mit Salpetersäure als auch mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure eine in Äther lösliche Säure, die nach passender Reinigung an ihren Eigenschaften als Isophtalsäure erkannt wurde.

Die Formel „C_9H_{14}“ unterscheidet sich von der eines Äthyltoluols durch den Mehrgehalt von H_2. Es kann der Kohlenwasserstoff nach dem Mitgetheilten vielleicht als ein Metadihydroäthyltoluol betrachtet werden und könnte möglicherweise ein Homologes, des kürzlich von Picard[1] aus der Cantharsäure dargestellten „C_8H_{12}“ sein.

Der bei 165° siedende Antheil stellt ebenfalls ein farbloses Liquidum dar, welches einen schwachen, entfernt an Terpentinöl erinnernden Geruch besitzt. Eine genaue Siedepunktsbestimmung ergab für diesen Körper 165·5° bei einem Barometerstand von 748·8 Mm.

Die Analyse lieferte Zahlen, die mit der Formel „$C_{10}H_{16}$“ vollkommen im Einklange stehen:

I. 0·2322 Grm. Substanz gaben 0·7505 Grm. Kohlensäure und 0·2482 „ Wasser.

II. 0·1885 „ Substanz „ 0·6083 „ „ „ 0·2065 „ Wasser.

---

[1] Berliner Berichte 12. 578.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_{16}$
C....	88·15	88·17	88·23
H....	11·88	12·01	11·77.

Die Dampfdichte bestätigt die gegebene Formel.

Gewicht der angewandten Substanz	0·0259 Grm.
„ des „ Quecksilbers	1008 „
„ „ ausgeflossenen „	117 „
Anfangstemperatur des „	22° C.
Endtemperatur des Bades	200° C.
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	95 Mm.
Barometerstand	748·8 Mm.

$D = 68·4$ $\quad$ $C_{10}H_{16}$ 68·0.

Bei Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel wurde Isophtalsäure erhalten, die schon an den äusseren Eigenschaften erkannt wurde, wesswegen eine Analyse nicht erst ausgeführt wurde.

Dieser Kohlenwasserstoff wäre sonach mit den schlechthin Terpenen genannten Körpern isomer. Wir haben zur Entscheidung, ob er in diese Körperclasse einzureihen sei, eine Anzahl von Versuchen ausgeführt, von welchen wir jedoch nur das Resultat der von Oppenheim [1] in Anwendung gebrachten Reaction berichten wollen.

Wird zu dem in einer Kältemischung befindlichen Kohlenwasserstoff im Verhältniss von 1 : 1 Molekül Brom hinzugetröpfelt, so wird dieses ohne Entwickelung von Bromwasserstoff aufgenommen. Es bildet sich ein nur schwach gelb gefärbtes, schweres Öl (offenbar ein dem Bromadditionsproduct des Terpentinöls analoger Körper), welches schon beim gelinden Erwärmen theilweise zersetzt wird, was uns auch abhielt eine Analyse auszuführen, da eine Reinigung durch Destillation nicht thunlich ist.

Durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Bibromid des Terpentinöls ist Oppenheim zu dem Cymol gelangt. Wird

[1] Berliner Berichte 5. 94, 99, 100.

diese Reaction mit Anilin mit dem Bromid unseres Kohlenwasserstoffes ausgeführt, so findet schon theilweise bei gewöhnlicher Temperatur die Bildung von bromwasserstoffsaurem Anilin statt. Die Einwirkung vollendet sich aber erst bei 180° im zugeschmolzenen Rohre.

Der Rohreninhalt wird zur Entfernung des überflüssigen Anilins mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt und hierauf der Destillation im Wasserdampfstrom unterworfen. Das getrocknete und rectificirte Öl siedet bei 174—175° und gab Zahlen, welche nun für die Zusammensetzung „$C_{10}H_{14}$" sprechen.

0·1770 Grm. Substanz gaben 0·5802 Grm. Kohlensäure und 0·1685 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_{10}H_{14}$
C	89·39	89·45
H	10·58	10·45.

Obwohl die Bildung des Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{14}$ aus unserem $C_{10}H_{16}$ ein den Terpentinölen analoges Verhalten zeigt, dessenungeachtet ist dieser Kohlenwasserstoff, welchen wir Metadihydromethylcumol nennen wollen, vom Terpentinöl wesentlich verschieden, da er bei der Oxydation Isophtalsäure liefert, während die Terpene hiebei neben intermediären Producten Terephtalsäure geben.

Der neue Kohlenwasserstoff ist auch noch von jenen durch das Verhalten gegen Salzsäure und Wasser verschieden, denn das Metadihydromethylcumol gibt keine dem Terpentinölhydrat analoge Verbindung und kein Salzsäureadditionsproduct. Auch ist es optisch inactiv.

Der bei 172° C. siedende Kohlenwasserstoff ist mit dem eben beschriebenen isomer. Die Verschiedenheiten erstrecken sich jedoch nur auf Siedepunkt und Geruch. Analyse und Dampfdichte stimmen für die Formel $C_{10}H_{16}$.

0·1700 Grm. Substanz gaben 0·5500 Grm. Kohlensäure und 0·1832 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_{10}H_{16}$
C....	88·23	88·23
H....	11·97	11·77.

Gewicht der angewandten Substanz	0·0259 Grm.
„ des „ Quecksilbers	1054 „
„ „ ausgeflossenen „	121 „
Anfangstemperatur des „	20° C.
Endtemperatur des Bades	210° C.
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	93 Mm.
Barometerstand................................	748·8 Mm.

	$C_{10}H_{16}$
$D = 67·9$	68·0.

Der Siedepunkt dieses Körpers wurde zu 172·5° bei dem Barometerstand 748·5 Mm. gefunden.

Bei der Oxydation wird auch Isophtalsäure erhalten.

Obzwar die Siedepunktsdifferenz in allen Fällen beobachtet wurde, so müsste doch die Verschiedenheit oder Identität der beiden beschriebenen Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ noch durch eine weitere Untersuchung erhärtet werden.

Die Fraction I beträgt ungefähr 10 bis 15% des gesammten Knochenöls. Die Hauptmenge derselben macht das Pyrrol, circa 60%, aus, Kohlenwasserstoffe und Nitrile dürften in gleichen Quantitäten je 20% vorhanden sein.

Untersuchung der Fraction II (150—220°).

Nach dem wiederholten Umdestilliren wurde dieselbe mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt, das von der wässrigen Lösung (*A'*) getrennte Öl mit gepulvertem Ätzkali so lange gekocht, bis beim Wiederholen dieser Operation keine Ammoniakentwicklung mehr auftrat. Dann wurde der breiig erstarrte Retorteninhalt mit Wasser durchgeschüttelt und der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Wir erhielten so ein öliges Destillat (*B'*) und die Kaliverbindungen der fetten Säuren (*C'*).

Die Destillationswässer enthielten kleine Mengen des früher erwähnten Valeramids.

Die alkalisch reagirende Flüssigkeit (A') enthielt Phenol, welches wir mit verdünnter Schwefelsäure abschieden, erstlich durch mehrmalige Destillation, dann durch Behandlung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure reinigten, endlich trockneten und fractionirten. Eine Analyse dieses Körpers wurde nicht erst ausgeführt. Ausser Phenol konnte in dieser Partie nichts aufgefunden werden.

Die Lösung (C') enthält ausser den Kaliverbindungen der schon bei Fraction I besprochenen Säuren noch normale Capronsäure. Die Trennung und Reinigung wurde wieder mittelst der Äther in der früher beschriebenen Weise durchgeführt. Die Hauptmenge derselben ging nach wiederholtem Fractioniren zwischen 160 und 170° über, aus welchem Antheil schliesslich der bei 167° siedende Äther der normalen Capronsäure isolirt wurde.

Analyse und Dampfdichte stellten die Identität fest.

0·2413 Grm. Substanz gaben 0·5892 Grm. Kohlensäure und 0·2455 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_6H_{11}(C_2H_5)O_2$
C	66·59	66·66
H	11·11	11·11.

Gewicht der angewandten Substanz	0·0298 Grm.
„ des „ Quecksilbers	1054 „
„ „ ausgeflossenen Quecksilbers	124·4 „
Anfangstemperatur des „	22° C.
Endtemperatur des Bades	196° C.
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	90 Mm.
Barometerstand	747·3 Mm.

$$D = 72{\cdot}42 \qquad \underbrace{C_6H_{11}(C_2H_5)O_2}_{72{\cdot}0.}$$

---

[1] Lieben u. Rossi, Annal. d. Chem. u. Pharm. 170. 89.

Aus dem Äthyläther haben wir die Säure hergestellt, die nach dem Rectificiren den Siedepunkt 205[1] besass. Ein aus derselben dargestelltes Kalksalz verlor beim Trocknen ein Molekül Wasser (Isocapronsäure verliert 3 Moleküle), wie die folgenden Bestimmungen zeigen:

0·4284 Grm. Substanz verloren 0·0272 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

$$H_2O \ldots . 6{\cdot}32 \qquad \underbrace{(C_6H_{11}O_2)_2Ca+H_2O}_{6{\cdot}25.}$$

0·4012 Grm. des trockenen Salzes gaben 0·1995 Grm. schwefelsauren Kalk.

In 100 Theilen:

$$Ca \ldots . 14{\cdot}62 \qquad \underbrace{(C_6H_{11}O_2)_2\,Ca}_{14{\cdot}81.}$$

Die mit *B'* bezeichneten Öle konnten wir so, wie die entsprechende Partie der Fraction I trennen. Der flüchtigere Antheil den wir durch Fractioniren abschieden, enthielt Substanzen, welche dem Pyrrol ähnliche Eigenschaften besitzen, während der minder flüchtige hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen besteht. Die Öle *B'* wurden daher nach dem Trocknen in die Partie *D'*, welche von 140—180° überging und in den von 180—210° siedenden Theil *E'* zerlegt.

D' wurde mit metallischem Kalium behandelt. Die Reaction, die nun stattfindet, verläuft bedeutend langsamer, als bei dem gewöhnlichen Pyrrol. Es muss die Flüssigkeit mit dem Metall anhaltend gekocht werden, wobei sich dieses unter Wasserstoffentwickelung allmälig auflöst und dem entsprechend die Kaliumverbindung als ein zusammenbackendes Pulver herausfällt, welches man, sobald alles Kalium verbraucht ist, vom flüssig gebliebenen trennt und mit absolutem Äther auswäscht. Beim Zusammenbringen mit Wasser wird die Verbindung zersetzt, und man kann durch Destillation mit Wasserdämpfen diese pyrrolartigen Körper zunächst als ein lichtbraungelbes Öl erhalten, das mit Ätzkali

[1] Lieben u. Rossi, Annal. d. Chem. u. Pharm. 159. 75.

behufs Entfernung der noch etwa vorhandenen Nitrile gekocht und hierauf einer oftmaligen systematischen fractionirten Destillation unterworfen wird.

Bei 145° und 165° gehen die Hauptmengen über und man kann aus diesen Portionen constant siedende Körper abscheiden.

Die bei 145 bis 146° übergehende Flüssigkeit ist, wie wir vorausschicken wollen, ein Homologes des gewöhnlichen Pyrrols, das wir fortan mit den Namen „Homopyrrol“ bezeichnen wollen. Es stellt ein farbloses, chloroform- und gleichzeitig krenartig riechendes Öl dar, welches bei 145·5° bei 742·8 Mm. Druck siedet. Beim längeren Stehen am Licht und an der Luft verändert es sich rascher als gewöhnliches Pyrrol. Mit Säuren verharzt es weniger leicht als jenes, und wird nur zu einer klebrigen, harzigen Masse verwandelt, während Pyrrol heftig angegriffen wird und ein festes, sprödes Harz liefert. Es verbindet sich mit Quecksilberchlorid zu einer weissen, käsig aussehenden Verbindung, welche ebenso wenig für die Darstellung geeignet ist als die des gewöhnlichen Pyrrols.

Die Analysen, die wir von Substanzen verschiedener Bereitung ausgeführt haben, lieferten folgende Werthe:

I. 0·2110 Grm. Substanz gaben 0·5734 Grm. Kohlensäure und 0·1688 „ Wasser.
II. 0·1863 „ Substanz gaben 0·5055 Grm. Kohlensäure und 0·1476 „ Wasser.
III. 0·2557 „ Substanz gaben 0·7047 Grm. Kohlensäure und 0·2034 „ Wasser.
IV. 0·1588 „ Substanz gaben 25 CC. Stickstoff bei 23° C 746·2 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	C_5H_7N
C....	74·11	74·00	75·16	—	74·07
H....	8·89	8·80	8·87	—	8·64
N....	—	—	—	17·78	17·28.

Die aus diesen Zahlen berechnete Formel „C_5H_7N“ wird durch die Dampfdichte bestätigt:

Gewicht der angewandten Substanz	0·0308 Grm.
„ des „ Quecksilbers	978 „
„ „ ausgeflossenen „	200 „
Anfangstemperatur des „	25° C.
Erdtemperatur des Bades	200° C.
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	100 Mm.
Barometerstand	742·6 Mm.

$$D = 40{\cdot}5 \qquad \underbrace{C_5H_7N}_{40\cdot5}$$

Ch. Bell [1] hat vor nicht langer Zeit durch Destillation des schleimsauren Methylamins einen Körper von der Zusammensetzung C_5H_7N erhalten, welchen er als Methylpyrrol beschrieben hat. Unser Homopyrrol ist mit diesem gewiss nicht identisch, da Bell für das Methylpyrrol den Siedepunkt 112 bis 113° angibt, während unser Präparat den Siedepunkt 145·5° besitzt. Nach der Entstehungsweise dieses Körpers ist in demselben der Wasserstoff der Imidogruppe im Pyrrol vertreten durch die Methylgruppe. Das Homopyrrol aber hat diese Gruppe gewiss nicht am Stickstoff, denn es vermag noch ein Acetylproduct zu liefern, wenn es längere Zeit mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von essigsaurem Natron behandelt wird.

Die Darstellung haben wir auf folgende Art bewirkt. 10 Grm. Homopyrrol wurden mit der berechneten Menge von Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron [2] in einem kleinen Kolben am Rückflusskühler durch einige Stunden im Sieden erhalten. Anfänglich ist die Masse farblos, bald stellt sich ein Aufkochen ein, nach welchem sich der Kolbeninhalt dunkel färbt und dicklich zu werden beginnt. Man unterhält dann das Erwärmen noch einige Zeit. Nach dem Erkalten bringt man etwas Wasser hinzu, lässt es mit diesem einige Zeit stehen, neutralisirt genau mit kohlensaurem Natron und schüttelt hierauf mit Äther aus. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt ein noch braungefärbtes dickliches Öl, welches einen angenehmen an Bittermandelöl erinnernden Geruch besitzt.

---

[1] Berliner Berichte 1876. 935 u. 1877. 1861.

[2] Vergleiche Liebermann, Berliner Berichte XI. 1618.

Das Acetylproduct ist destillirbar und wird nach öfterem Überjagen als farblose dickliche Flüssigkeit erhalten, welche in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz nach kurzer Zeit zu einer strahlig krystallinischen weissen Masse vollkommen erstarrt. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt zwischen 4° und 6° C.

Die Analyse ergab:

0·2535 Grm. Substanz gaben 0·6305 Grm. Kohlensäure und 0·1757 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_4H_3(CH_3)N-C_2H_3O$
C	67·75	68·29
H	7·70	7·32

Nach dem Mitgetheilten scheint das Homopyrrol wirklich ein Homologes des Pyrrols zu sein.

Das Öl, welches bei 165° aufgefangen wurde, ist nach oftmaligem Umdestilliren ein nahezu farbloses, ziemlich stark licht- und luftempfindliches Öl, welches bei einem Drucke von 752 Mm. den Siedepunkt 165° C. besitzt. Es hat einen unangenehmen beissenden Geruch, ohne jedoch den süsslichen Nebengeruch des Homopyrrols zu besitzen.

Wir wollen diese Substanz mit dem Namen „Dimethylpyrrol" bezeichnen. Es ist in Wasser fast nicht, in Äther, Alkohol etc. hingegen ausserordentlich leicht löslich. Es verbindet sich wie das Homo- oder gewöhnliche Pyrrol mit Quecksilberchlorid zu einer weissen, unlöslichen Doppelverbindung. Das Dimethylpyrrol wird von Säuren nur sehr schwer angegriffen und bildet dabei braunroth gefärbte, weiche Massen, die wir nicht in brauchbare Formen zu bringen vermochten.

Die Analysen der reinen, bei 165° siedenden Substanz gaben Zahlen, welche mit der Formel „C_6H_9N" gut übereinstimmen:

I. 0·1784 Grm. Substanz gaben 0·4963 Grm. Kohlensäure und 0·1545 Grm. Wasser.

II. 0·1971 Grm. Substanz gaben 0·5491 Grm. Kohlensäure und 0·1713 Grm. Wasser.

III. 0·1807 Grm. Substanz gaben 24 CC. Stickstoff bei 23° C. und 748·1 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	C_6H_2N
C....	75·86	75·97	—	75·78
H....	9·62	9·66	—	9·48
N....	—	—	14·72	14·74

Die Moleculargewichtsbestimmung bestätigt die angegebene Formel:

Gewicht der angewandten Substanz	0·0306 Grm.
„ des „ Quecksilbers	978 „
„ „ ausgeflossenen „	173 „
Anfangstemperatur des „	25° C.
Endtemperatur des Bades	200° C.
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	95 Mm.
Barometerstand	745 Mm.

	C_6H_9N
D = 47·95	47·50

Um zu entscheiden, ob die Substitution auch in diesem Falle im Pyrrolkerne stattgefunden hat, haben wir ebenfalls mit Erfolg ein Acetylproduct, nach der vorhin angegebenen Methode hergestellt.

Das Dimethylacetylpyrrol ist ein dickliches, anfänglich farbloses Liquidum, das in Wasser nicht ganz unlöslich ist.

Es erstarrt bei — 20° C. noch nicht. Es besitzt einen zarten bittermandelölartigen Geruch. Die Verbindung färbt sich beim Stehen dunkel und verharzt nach einiger Zeit. Es lässt sich beim Kochen mit Kali in seine Componenten zerlegen.

Eine Siedepunktsbestimmung konnte der geringen Menge halber nicht ausgeführt werden.

---

[1] Die Ausbeute an Acetylproduct ist nicht gut, denn wir erhielten, trotzdem wir mit genau gewogenen und berechneten Mengen, der in Reaction tretenden Körpern arbeiteten, aus 10 Grm. Dimethylpyrrol höchstens 2 Grm. reiner Substanz. Es ist nicht zu vermeiden, dass ein Theil des Acetylproductes verharzt. Dieselbe Erfahrung haben wir auch beim Homopyrrol gemacht.

Die Analyse ergab:

0·2643 Grm. Substanz lieferten 0·6755 Grm. Kohlensäure und 0·2001 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

		$C_4H_3(CH_3)_2NC_2H_3O$
C	69·70	70·08
H	8·41	8·02

Demnach ist das Dimethylpyrrol ein Homologes des Pyrrols. Ob dasselbe aber statt H_2, $2CH_3$ oder statt H die Gruppe C_2H_5 enthält, müsste endgiltig durch einen Oxydationsversuch festgestellt werden.

Die folgende Zusammenstellung möge die Unterschiede, welche zwischen Pyrrol, Homopyrrol und Dimethylpyrrol besonders hervorheben.

	Pyrrol C_4H_5N	Homopyrrol $C_4H_4(CH_3)N$	Dimethylpyrrol $C_4H_3(CH_3)_2N$
Siedepunkt	126·2° (133° nach Anderson)	145·5°	165°
Einwirkung von Salzsäure	Wird unter lebhafter Wärmeentwicklung zu einem rothen, spröden Harz verwandelt	Wirkt nur sehr langsam ein	Wird erst bei längerem Kochen in eine weiche harzige Masse verwandelt
Einwirkung von Quecksilberchlorid	Bewirkt eine weisse Fällung		
Schmelzpunkt des Acetylproductes	90° nach R. Schiff[1]	Erstarrt unter 0° und schmilzt bei 4 — 6°	bei —20° noch flüssig

Die beiden neuen Pyrrole sind mit dem Methyl-, beziehungsweise Äthylpyrrol, in welchem H der Imidogruppe durch CH_3, respective C_2H_5 ersetzt ist, isomer. Wir wollen der Vollständigkeit halber die Eigenschaften dieser Körper neben einander stellen.

---

[1] Berliner Berichte 1877. 1500.

		Homopyrrol $C_4H_4(CH_3)N$	Methylpyrrol $C_4H_4N(CH_3)$	Dimethyl-pyrrol $C_4H_3(CH_3)_2N$	Äthylpyrrol $C_4H_4NC_2H_5$
Siedepunkt		145·5°	112—113° C. Bell	165°	131°
Einwirkung von	Essigsäure-Anhydrid	Gibt ein Acetyl-product	ohne Ein-wirkung	Gibt ein Acetyl-product	ohne Ein-wirkung
	Ätzkali	Wird nicht verändert	Zerlegt sich in Pyrrol und Methylalkohol	Wird nicht verändert	—
	Salzsäure	verharzt	bleibt unver-ändert	verharzt schwer	—

Ausser dem bei 165° übergehenden Dimethylpyrrol erhielten wir noch eine sehr kleine Menge einer höher siedenden Fraction. Dieselbe enthält wahrscheinlich noch weitere Homologe der Pyrrolreihe, allein wir konnten die Untersuchung dieser nicht ausführen, wegen der allzugrossen Quantität Kalium, die man nothgedrungener Weise verwenden müsste, um die erforderlichen Mengen dieser über 170° siedenden Pyrrole herzustellen.

Die Fraction *E'* ist der Hauptsache nach aus Kohlenwasserstoffen bestehend, die noch mit den Pyrrolen verunreinigt sind. Sie wurden wieder, wie wir schon gelegentlich der Aufarbeitung der Partie I erzählt haben, durch Erhitzen mit Salzsäure, dann Kali und endlich Rectification über metallischem Natrium gereinigt. Die vollkommen farblosen Kohlenwasserstoffe destillirten zwsichen 180 und 210°. Wir konnten daraus zwei Körper, welche zwischen 182 bis 183° und 203 bis 205° sieden, isoliren, wenn zuvor mittelst Pikrinsäure jene Spuren Naphtalin entfernt waren, welche diese Fraction begleiten.

Das Naphtalin haben wir an seinen physikalischen Eigenschaften, sowie an seinem Schmelzpunkt (79)° und dem seiner Pikrinsäureverbindung (149)° erkannt.

Der bei 182° siedende Kohlenwasserstoff stellt eine farblose stark dispergirende Flüssigkeit dar, welche schwach citronenölartig riecht. Die Analyse gab Werthe, welche auf die Formel „$C_{11}H_{18}$“ stimmen.

0·2040 Grm. Substanz gaben 0·6575 Grm. Kohlensäure und 0·2255 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_{11}H_{18}$
C....	87·90	88·00
H....	12·28	12·00

Die Dampfdichte bestätigt die gegebene Formel

Gewicht der angewandten Substanz	0·0263 Grm.
Gewicht des angewandten Quecksilbers	100·8 „
„ „ ausgeflossenen „	119·3 „
Anfangstemperatur des „	22° C.
Endtemperatur des Bades	220° C.
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	94 Mm.
Barometerstand	746·5 Mm.

	$C_{11}H_{13}$
D = 75·9	75·0

Dieser Kohlenwasserstoff dürfte mit den früher beschriebenen ($C_{10}H_{16}$) homolog sein. Er addirt keine Salzsäure und liefert, mit dem gewöhnlichen Oxydationsgemisch behandelt, Spuren einer krystallisirten Säure, die die Eigenschaften der Isophtalsäure besitzt. Die Hauptmasse desselben wird hiebei zu Kohlensäure und Wasser verbrannt. Bei 202 bis 203° liegt der Siedepunkt eines Kohlenwasserstoffes. Bei der Analyse und Dampfdichtebestimmung gab er dieselben Zahlen wie der eben besprochene. Der Siedepunktsdifferenz halber dürfte derselbe mit jenen isomer sein.

Die Analyse gab:

0·2042 Grm. Substanz gaben 0·6590 Grm. Kohlensäure und 0·2235 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_{11}H_{18}$
C....	88·08	88·00
H....	12·16	12·00

Gewicht der angewandten Substanz	....	0·0260 Grm.
„ des „ Quecksilbers	....	995 „
„ „ ausgeflossenen „	....	114·5 „
Anfangstemperatur des „	....	24° C.
Endtemperatur des Bades	....	220° C.
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	....	90 Mm.
Barometerstand	....	743 Mm.

$$D = 76{\cdot}0 \qquad \underbrace{C_{11}H_{18}}_{75{\cdot}0}$$

Dieser Kohlenwasserstoff ist von dem bei 182° siedenden auch in seinen äusseren Eigenschaften verschieden, denn er besitzt fast gar keinen (äusserst schwach melissenartigen) Geruch.

Bei der Oxydation wird er vollständig verbrannt und es ist uns nicht gelungen, charakteristische Producte aus demselben darzustellen.

Eine spätere Untersuchung soll die Angaben über die im Knochenöl vorkommenden Kohlenwasserstoffe vervollständigen.

Die Fraction II ist der Menge nach 21 bis 25% des gesammten Theers und in derselben sind die Nitrile der Capronsäuren die Hauptproducte, während die Kohlenwasserstoffe ($C_{11}H_{18}$), Homopyrrol und Dimethylpyrrol zusammen kaum die Hälfte ausmachen.

Untersuchung der Fraction III.

Bei weitem die grösste Menge 60 bis 70% des animalischen Theers siedet erst über 250°. Bei dieser Temperatur musste die Destillation, wie schon mitgetheilt wurde, wegen der starken Entwicklung von Cyanammon und kohlensaurem Ammon ect. unterbrochen werden, da bei der grossen Menge Theer, die Gefahr einer Explosion in Folge Verstopfung der Kühlröhren zu besorgen war. Wir mussten diese Partie in kleineren Quantitäten aus Glas-

retorten überjagen. So destillirten wir circa 30 Liter ab, wobei das Thermometer rasch über 360° stieg, wo dann die Hauptmasse in Form eines gelben, rasch dunkel werdenden, dicken Öles erhalten wurde. Die Destillation haben wir bis zur Verkohlung des Retorteninhaltes fortgesetzt.

Aus dem Destillat haben wir vorerst die Ammonverbindungen, sowie die flüchtigen Basen durch Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure entfernt. Hierauf wurde gleich mit festem Kali gekocht, da eine wässerige Lauge dem Öle nichts entzog.

Diese Einwirkung war von der Bildung ungeheuerer Mengen Ammoniak begleitet. Nach wiederholter Entfernung des gebildeten Salzes und Erneuerung dieser Behandlungsweise mit dem unangegriffen gebliebenen Öl, restirten fast keine Kohlenwasserstoffe oder pyrrolartige Substanzen, wir haben daher unsere Untersuchung auf die entstandene Seife beschränkt.

Diese löst man in viel Wasser, trennt diese Lösung durch Filtration von den harzigen schmierigen Substanzen und scheidet aus dem Filtrate mit Schwefelsäure die Fettsäuren ab. Diese ölige Ausscheidung ist zunächst noch stark gefärbt, erstarrt aber nach längerem Stehen zu einem Krystallbrei, welchen man, sobald keine Vermehrung mehr eintritt, vom flüssigen Antheil *A″* mit Hilfe der Saugpumpe befreit; der letzte Rest des anhaftenden Öles wurde durch Pressen von der krystallinischen Masse *(B″)* entfernt.

Der dunkelrothbraune Presskuchen *B″* besteht der Hauptsache nach aus Stearin- und Palmitinsäure, die zunächst aus Alkohol umkrystallisirt, dann in Kalisalze verwandelt und hierauf nach der bekannten Methode von Heintz[1] durch partielles Fällen mit Magnesiumacetat getrennt wurden.

Die einzelnen Fällungen werden zersetzt, wieder in Kaliseifen verwandelt, nochmals mit Magnesia partiell gefällt. Endlich werden die Säuren von gleichem Schmelzpunkt vereint und erfahren nochmals dieselbe Behandlung.

Aus den erst niederfallenden Magnesiasalzen erhielten wir Stearinsäure, die nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 69

---

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 84. 297.

besass. Die Analyse lieferte Zahlen, die mit den für Stearinsäure berechneten vollkommen übereinstimmen.

0·2862 Grm. Substanz gaben 0·8002 Grm. Kohlensäure und 0·3288 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_{18}H_{36}O_2$
C	76·35	76·06
H	12·76	12·73

Das Magnesiasalz lieferte

0·6473 Grm. Substanz gaben 0·0447 Grm. Magnesia.

In 100 Theilen:

		$(C_{18}H_{36}O_2)_2Mg$
Mg	4·14	4·06

Die Säure der später ausfallenden Magnesiaverbindungen war Palmitinsäure, die nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 62° hatte und bei der Analyse folgende Zahlen gab:

0·2611 Grm. Substanz gaben 0·7168 Grm. Kohlensäure und 0·2979 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_{16}H_{32}O_2$
C	74·83	75·00
H	12·67	12·50

Das Magnesiasalz ergab:

0·6173 Grm. Substanz gaben 0·0468 Grm. Magnesia.

In 100 Theilen:

		$(C_{16}H_{32}O_2)_2Mg$
Mg	4·56	4·49

Das braungefärbte dickliche Öl *A′* musste erst durch Destillation im Wasserstoffstrome (wobei keine Zersetzung stattfindet) gereinigt werden. Das Destillat erstarrt theilweise. Die krystallinische Ausscheidung, welche hauptsächlich aus Palmitinsäure besteht, entfernt man und behält endlich ein Gemisch von flüssigen und leicht schmelzbaren Säuren über, welches kaum zu entwirren ist. Wir haben uns darauf beschränkt, nachzuweisen, dass in diesem Ölsäure nicht vorhanden ist.

Mit Hilfe der Heintz'schen Methode gelang es, aus diesem flüssigen Antheil eine bei 30° C. schmelzende Säure zu isoliren, welche bei der Analyse Zahlen lieferte, die auf Caprinsäure stimmen.

0·3015 Grm. Substanz gaben 0·7682 Grm. Kohlensäure und 0·3177 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_{10}H_{20}O_2$
C....	69·49	69·76
H....	11·71	11·56

Wir haben die Trennung des flüssig bleibenden Fettsäurerestes vornehmlich darum aufgegeben, weil es der Mühe nicht zu lohnen schien, jedes einzelne, zwischen Capron und Caprinsäure liegende Individuum zu isoliren und andere Körper ja doch nicht zu gewärtigen waren. Die Trennung mit Hilfe der Äther, welche uns früher so ausgezeichnete Dienste leistete, liess uns hier gänzlich im Stich.

Was die Mengenverhältnisse der aus den Nitrilen der Fraction III gebildeten Säuren anbelangt, so ist Palmitinsäure das Hauptproduct, circa 30%; auf Stearinsäure mögen 10—13% und der Rest auf Caprinsäure und die flüssigen Säuren entfallen.

Stellen wir die hauptsächlichsten Resultate unserer Untersuchung der Übersicht halber nochmals zusammen, so sind, wenn man von den Ammoniakverbindungen und den Amiden der Alkoholradicale absieht, im Thieröl enthalten: [1]

[1] So sehr wir uns bemüht haben, in dem vorliegenden Theil der Untersuchung des Knochenöls jeden einzelnen Körper zu isoliren und zu beschreiben, so glauben wir doch kaum, dass uns nicht eine oder die andere, in untergeordneter Menge auftretende Verbindung entgangen sei und es dürfte im Laufe der Zeit noch manche, vielleicht neue Verbindung, oder neue Glieder, welche die gefundenen Reihen vervollständigen, aufgefunden werden.

Als Hauptbestandtheile		Als Nebenproducte
Nitrille der	Buttersäure Valeriansäure Capronsäure Isocapronsäure . . . . Caprinsäure . . . . Palmitinsäure Stearinsäure	Pyridin Picolin Lutidin . . . . Chinolin . . . . Phenol
	Pyrrol Homopyrrol Dimethylpyrrol	Propionitril Valeramid . . . .
Kohlenwasserstoffe v. d. Zusammensetzung	. . . . C_9H_{14} $C_{10}H_{16}$ $C_{11}H_{18}$	Toluol Äthylbenzol . . . . Naphtalin

Die Producte, die wir beschrieben haben, können ihre Entstehung nur dem in den Knochen enthaltenen Fett, der Leim- und Knorpelsubstanz verdanken. Die Thatsache, dass die Nitrile in so überwiegender Menge vorhanden sind, hat etwas Befremdliches, da in der Fabrik des Herrn B. Margulies, dem wir unser Material verdanken, nur sorgfältig entfettete Knochen in Verwendung kommen. [1]

Die Bildung der Nitrile erfolgt offenbar durch die Aufeinanderwirkung von Ammoniak und Fettsäuren bei hoher Temperatur im Sinne der folgenden Gleichungen:

$$\text{I.}\quad \underbrace{C_nH_{2n}O_2}_{\text{Fette Säure}} + NH_3 = H_2O + \underbrace{C\ H_{2n+1}NO}_{\text{Säureamid.}}$$

$$\text{II.}\quad \underbrace{C_nH_{2n+1}NO}_{\text{Säureamid.}} = H_2O + \underbrace{C_nH_{2n-1}N}_{\text{Nitrile}}$$

---

[1] Es scheint fast als würde die Knochensubstanz im Stande sein, mit dem Fett eine lose Verbindung einzugehen, so dass eine Entfettung durch die gewöhnlichen Mittel nicht gelingt.

In der That konnten wir beliebige Quantitäten der Nitrile herstellen, wenn wir durch ein langes, hellrothglühendes, mit Bimssteinstücken gefülltes Rohr eine Fettsäure destillirten und gleichzeitig einen mässigen Strom von Ammoniak durch die Röhre leiteten.

Wir haben den Versuch mit normaler Capronsäure ausgeführt und erhielten dabei ein Öl, welches den charakteristischen Geruch der Cyanide besass. Wir reinigten dasselbe dadurch, dass wir die Flüssigkeit mit Kalilauge schüttelten, um das noch vorhandene capronsaure Ammon zu zerlegen und extrahirten hierauf mit Äther. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterblieb ein sehr luftempfindliches Öl, in welches sich nach kurzer Zeit Krystalle zu bilden begannen. Die Krystalle erwiesen sich als das Amid der Capronsäure, die ölige Flüssigkeit als das Nitril derselben.

Aus beiden Producten konnten wir durch die Einwirkung von Ätzkali in der Siedhitze unter Ammoniakentwicklung Capronsäure wiedergewinnen.

Ausser diesen beiden Körpern und Wasser hatte sich nichts gebildet; weder pyrrolartige Verbindungen, noch Basen, die der Pyridinreihe angehören, konnten nachgewiesen werden.

Die Entstehung dieser Verbindungen im Thieröl konnte demnach nur auf Rechnung der Leimsubstanz erfolgen. Um dies zu entscheiden, haben wir vollkommen reinen, fettfreien Leim (Gelatine) aus eisernen Retorten bei ziemlich hoher Temperatur destillirt.

Hiebei gehen anfänglich Wasser, Ammoniak, Methylamin etc., dann ölige und schliesslich dicke, schwere Massen über. Nach beendigter Destillation wurde das Product zur Entfernung der Basen mit verdünnter Salzsäure geschüttelt; hiebei trat Cyanwasserstoff- und Kohlensäureentwicklung auf. Das Ölige wurde braunroth und theilweise verharzt.

Die saure Lösung enthält, wie wir uns auf das Bestimmteste überzeugt haben, keine nachweisbaren Mengen von Pyridin oder dessen Homologen, sondern nur Ammoniak, Methylamin u. dgl.

Das dickliche Öl enthielt Pyrrol und neben Pyrrolroth einen prachtvoll krystallisirten, in Wasser, Alkohol etc. fast unlöslichen, stickstoffhältigen Körper. Nitrile der Fettsäuren waren absolut nicht gebildet.

Diese beiden Destillationsversuche erklären, so scheint es uns, die Entstehung der Hauptproducte des Thieröls, nach welchem die Nitrile durch Einwirkung von Ammoniak auf Fettsäuren gebildet werden. Pyrrol und pyrrolartige Substanzen aber als charakteristische Zersetzungsproducte der Leimsubstanz hervorgehen.

Die Bildung der Körper der Pyridinreihe aber dürfte die Folge einer secundären Reaction sein, welche nach dem Vorbilde der von Baeyer [1] ausgeführten Synthese des Picolins erfolgt, und zwar wirkt das bei der trockenen Destillation der Fette entstehende Acroleïn auf Ammoniak, Methylamin etc. ein, wodurch wohl die Bildung der Homologen des Pyridins eine ungezwungene Erklärung findet.

Pyridin selbst dürfte ein Zersetzungsproduct des Picolins bei hoher Temperatur sein.

Wir haben vorhin erwähnt, dass bei der trockenen Destillation der Gelatine eine prächtig krystallisirende Substanz gebildet wird. Diesen Körper haben wir im Knochentheer nicht gefunden. Wir beabsichtigen, da wir uns durch Vorversuche überzeugten, dass diese Verbindung von hohem Interesse ist, grosse Quantitäten derselben darzustellen, um in einer nächsten Mittheilung über dieselbe ausführlich berichten zu können.

---

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 155. 281.

Weitere Untersuchung der Funkenwellen.

Von E. Mach und J. Simonides.

(Mit 6 Holzschnitten.)

1.

In den vorausgehenden Arbeiten[1] wurde die Frage nach der Natur des complicirten Streifensystems, welches an der Interferenzstelle zweier Funkenwellen auf einer berussten Platte auftritt, offen gelassen. Diese Frage nehmen wir hier auf.

Wir betrachten zwei gleichzeitige Funken in den Punkten *A*, *B* einer Platte. Es entsteht ein Interferenzstreifensystem, welches nach der Symmetrielinie von *A* und *B* verläuft. In dem Halbirungspunkte der Linie *AB* ist das System schmal, besteht aus einer ungeraden Zahl von Streifen und ist selbst symmetrisch. In einiger Entfernung von der Verbindungslinie *AB* erlischt der mittlere Streifen, statt seiner tritt ein sich allmälig verbreiterndes glattes mittleres Feld auf (*V*-förmige Ausbreitung) und die beiden Hälften des noch übrigen Streifensystems bilden die beiden Grenzen dieses Feldes. Wir wissen schon, dass die *V*-förmige Ausbreitung durch eine secundäre Welle entsteht, welche die primären überholt und mit denselben interferirt. Wir sehen nun bei aufmerksamer Betrachtung leicht, dass überall, wo Wellen mit gewissen Componenten einander entgegengehen, ein Streifensystem entsteht. Sind die Componenten selbst symmetrisch und gleich, so entsteht ein symmetrisches Streifensystem, wie beim directen Zusammentreffen gleicher primärer Wellen. Sind die Componenten ungleich, so ist das Streifensystem unsymmetrisch wie beim Zusammentreffen einer primären und einer secundären Welle, bei den Grenzstreifen der *V*-förmigen Ausbreitung.

---

[1] Sitzgsber. d. k. Akademie d. Wissensch. Bd. 72—78.

Bei genügend heftigen Wellen und bei starker Berussung erkennt man ohne Umstände mit dem blossen Auge die Interferenzstreifensysteme als plastische Faltensysteme in der Russhaut. Bei schwächeren Funken und dünner Russhaut hingegen kann man die Streifensysteme nur im Glanze oder im durchfallenden Lichte (mit Hilfe des Mikroskopes) als eine Abwechslung von Helligkeit und Dunkelheit sehen. Die Anwendung des Mikroskopes und der schiefen Beleuchtung deckt auch in diesen Fällen meist die Faltenstructur auf. Nur bei sehr schwacher Berussung bestehen die Systeme zuweilen aus fast 1^{mm} breiten helleren und dunkleren Streifen, an welchen von einer Faltung nichts wahrzunehmen ist. Verfolgt man die Übergänge in ihrer Continuität, so ist es am wahrscheinlichsten, dass man es auch in diesem Falle mit sehr flachen Falten zu thun hat, deren vorspringende Theile durch die Luftbewegung stärker angegriffen, weggefegt und aufgehellt sind. Die Faltung erklärt ungezwungen durch die Schatten, welche sie bedingt, die Bilder, welche Rosicky bei schief auffallendem Lichte erhalten hat und durch die wechselnde Neigung der Russschichte gegen das durchfallende Licht die Befunde desselben auch bei dieser Beobachtungsweise.[1]

Die Interferenzstreifen sind also Falten. Wir müssen nun fragen, ob die Zahl, Breite und Höhe derselben mit dem akustischen Vorgange, durch welchen sie entstehen, etwa in einem bemerkenswerthen Zusammenhange steht. Darüber geben folgende Versuche Auskunft.

Auf einer Platte bringen wir zwei Funkenstellen *A*, *B* an; wir berussen dieselbe und wischen die Hälfte so ab, dass die Grenze des bedeckten und unbedeckten Theiles *AB* parallel läuft. Hierauf berussen wir abermals und erhalten also die Platte zur Hälfte stark, zur Hälfte schwach berusst. Die Interferenzstreifen verlaufen nun senkrecht zur Grenzlinie der Berussung und werden beim Übertritt in das stärker berusste Feld plötzlich viel breiter, zuweilen von der doppelten Breite. Mitunter sieht man die kleinen Falten des schwach berussten Feldes in das stark berusste Feld hineinragen, sich mit den grösseren Falten combiniren und kreuzen. Dieser Versuch beweist, dass an einen einfachen

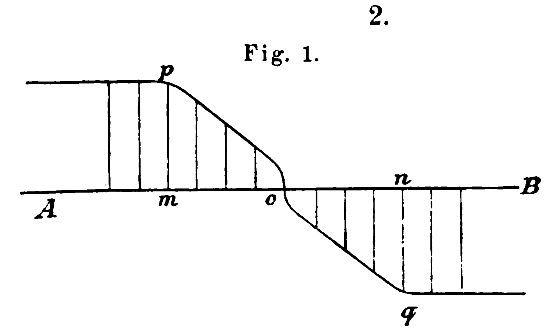
[1] Sitzgsber. Bd. 73.

theoretisch verwerthbaren Zusammenhang zwischen der Streifenstructur und dem akustischen Vorgange nicht zu denken ist. In der Form der Streifen spricht sich hauptsächlich die Verschiebbarkeit und Steifigkeit der Russschichte aus.

Wir bringen auf einer Platte eine Funkenbahn an, berussen die Platte und tropfen stellenweise etwas Schellaklösung auf, welche den Russ fixirt. Nach der Entladung finden wir an der rechten Seite jener getrockneten Tropfen, welche rechts von der Funkenbahn liegen, den Russ losgetrennt, an der linken Seite hingegen nicht. Die Russschichte erfährt also durch die Welle eine Verschiebung im Sinne der Fortpflanzung. Wo also zwei Wellen zusammentreffen, muss der Russ zusammengeschoben werden, folglich sich falten. Die mehrfachen Interferenzstreifen rühren also nicht von einer Zusammensetzung der interferirenden Wellen her, sondern werden durch die Intensität der Wellen und die Natur der Russschichte bedingt. Starke Verschiebungen mit geringer Steifigkeit der Russschichte werden zahlreichere feinere, schwache Verschiebungen mit grösserer Steifigkeit, breitere, flachere Falten in geringerer Anzahl bedingen.

2.

Fig. 1.



Es stelle *A B* Fig. 1 einen Durchschnitt der Platte parallel der Fortpflanzungsrichtung der Wellen dar. Wir betrachten die von *A* und *B* ausgehenden Wellen im Momente des Zusammentreffens, nehmen an, dass ein Russtheilchen eine desto grössere Verschiebung erfahren hat, je mehr von der Welle bereits über dasselbe gegangen ist und tragen die Verschiebungen nach rechts als Ordinaten nach oben, jene nach links als Ordinaten nach unten auf. Wenn wir nun sämmtliche Ordinaten etwa im Sinne des Uhrzeigers nach *AB* umlegen, so bezeichnen uns die Endpunkte die Lagen, in welche die zu

den Fusspunkten gehörigen Russtheile durch die Verschiebung gerathen sind. Auf den Strecken $Am+mp$ und $Bn+nq$ über welche die ganze Welle schon hingegangen ist, wird keine Faltung eintreten. Dagegen liegt auf der Plattenstrecke $mn-mp-nq$ die Russstrecke mn. Daselbst wird sich also eine Faltung zeigen und bei o erhalten wir eine starke Discontinuität der Russverschiebung, welche, wie der Versuch lehrt, zum Brechen oder Aufreissen der Russschichte führen kann.

Man könnte glauben, dass die Wirkung der einen Welle durch jene der andern wieder vernichtet werden müsste, wenn zwei gleiche Wellen in entgegengesetzter Richtung über die Platte gehen. Allein der Versuch lehrt, dass dies nicht eintritt. Wenn man die Funkenplatte mit einer Deckplatte versieht, welche ober einem Theile des entstehenden Interferenzstreifens eine Spalte hat; so sieht der Interferenzstreifen unter der Spalte ebenso aus, wie unter der Platte, obgleich durch die Spalte der grösste Theil der zusammentreffenden Wellen entweicht und die Wellen, welche den Russ rückwärts verschieben könnten, hier sehr abgeschwächt sind. Der einmal gefaltete Russ kann, wie es scheint, nicht mehr glatt gestrichen werden. Die Thäler der Falten werden durch weitere Wellentheile, welche darüber gehen, ans Glas angedrückt; sie sind nach dem Versuche schwer wegzuwischen. Die Berge der Falten können durch weitere Bewegungen weggefegt werden. Wahrscheinlich reisst die auf die Verdichtung folgende Verdünnung die Bergfalten, wenn sie stark genug ist, auf, wie dies aus dem Anblicke mancher Platten wahrscheinlich wird.

Aus der Verschiebung des Russes durch die Welle, die sich in speciellen Fällen bis zum Abreissen und Wegfegen steigern kann, lassen sich nun im Principe alle so mannigfaltigen Einzelnheiten der Russfiguren erklären. Jeder Änderung oder Discontinuität der Wellengeschwindigkeit entspricht eine Änderung oder Discontinuität der Russverschiebung. Hieraus erklären sich nicht nur die Faltungen sondern auch die Schattirungen der Russfiguren, sowie der Wechsel von Rauhigkeit und Glanz auf der Russfläche. Nehmen wir eine bestimmte Richtung s in der Ebene der Platte (etwa von links nach rechts) als positiv und die Verschiebung v in demselben Sinne ebenfalls als positiv an,

so entspricht einem positiven Werthe von $\frac{dv}{ds}$ eine Dehnung, einem negativen Werthe eine Pressung der Russschichte. Im ersteren Falle wird die Russschichte glatt und hell sein, beziehungsweise reissen, im zweiten wird sie rauh, faltig, dunkel erscheinen. Führt die Dehnung bis zum Herausreissen einzelner Theilchen, so kann sich die halbweggefegte Schichte wieder rauh zeigen. Einer plötzlichen Vergrösserung des v-Werthes $\left(\frac{dv}{ds} = \infty\right)$ wird ein Riss, einer plötzlichen Verkleinerung $\left(\frac{dv}{ds} = -\infty\right)$ eine Anhäufung entsprechen. Der Druck auf die Russschichte trägt zur Glättung und zum Glanze bei, der jedoch durch die Verschiebung wieder vernichtet werden kann.

Bei Verfolgung dieser Betrachtung sieht man auch, dass bei symmetrischer Anordnung der v-Werthe in Bezug auf eine Gerade das Falten- oder Streifensystem in Bezug auf dieselbe Gerade symmetrisch sein wird. Bei unsymmetrischer Anordnung der v-Werthe wie sie stattfindet, wenn ungleiche Wellen sich treffen oder eine Welle die andere einholt, wird auch das Streifensystem unsymmetrisch. Dass auch beim Überholen einer Welle durch die andere ein Streifensystem entsteht, haben wir durch einen besonderen Versuch erwiesen. An den Punkten A und B eines mit einer berussten Schiene gedeckten Canals Fig. 2, schlugen gleichzeitig Funken durch, während bei A noch etwas Knallsilber zugelegt war. Es entstand bei Begegnung der Wellen ein Streifen bei C, so dass $AC = 2CB$ und ein zweiter bei D, so dass beiläufig $AD = 2BD$ wurde. Es war also die Geschwindigkeit der von A ausgehenden Welle etwa doppelt so gross, wie jene der von B ausgehenden, und an der Einholungsstelle entstand ebenfalls ein Interferenzstreifen.

Fig. 2.

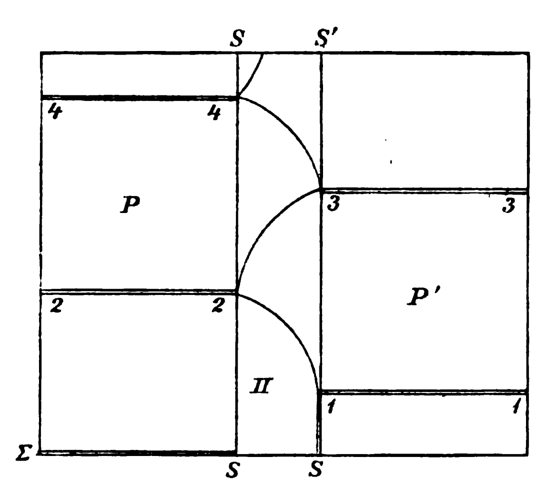
A C B D

3.

Zu den räthselhaftesten Erscheinungen gehören die Säume, welche sich um Funkenwellen auf unbedeckten Platten bilden, die ganz das Ansehen von Interferenzstreifen haben. Da man aber hier scheinbar nur mit einer Welle zu thun hat, so sieht man nicht, woher die Interferenz kommen soll. Wenn wir die Erscheinungen

zwischen zwei Platten in ihrer Vollständigkeit betrachten, so ergibt sich die natürliche Erklärung dieser eigenthümlichen Säume. Wir denken uns in der Ebene des Papiers Fig. 3 eine berusste

Fig. 3.



Platte *II*. Senkrecht zu derselben seien zwei andere Platten *P* und *P* aufgestellt, welche die erstere in den Linien *SS* und *S'S'* schneiden und die wir in der Figur in die Ebene des Papiers umgeklappt darstellen. Nach Σ *S* verläuft in *P* eine Funkenbahn. An der Platte *II* und der dem Funken gegenüberliegenden Wand *P'* entsteht ein Interferenzstreifen, der alsbald eine *V*-förmige Ausbreitung erhält, die in bekannter Weise mehrmals hin- und herreflectirt wird. Überall wo die Platten *P,P'* von dem Saume des *V*-Feldes geschnitten werden (bei 2, 3, 4) und auch bei 1, wo die *V*-förmige Ausbreitung beginnt, entstehen auf *P,P'* Säume. Am Saume des *V*-Feldes durchkreuzt sich nun immer die primäre und secundäre Welle und der Beginn der *V*-Ausbreitung findet an der Stelle statt, an welcher die primären Wellen von der secundären überholt werden. Der Saum auf einer unbedeckten Platte entsteht also auf folgende Weise: Die Funkenwelle wird an der Platte reflectirt und entwickelt mit der reflectirten (symmetrischen) Welle bei hinreichend kleinem Normalenwinkel eine vorauseilende secundäre Welle. Wo letztere die primären Wellen überholt, entsteht der Saum.

Durch eine briefliche Mittheilung ist es uns bekannt, dass Herr Prof. A. Schuller am Polytechnicum in Buda-Pest von ähnlichen Anschauungen geleitet, wie Mach dieselben entwickelt hat, Versuche über die Explosion von Jodstickstoff auf berussten Platten

angestellt hat, um die Antolik'schen Figuren nachzuahmen. Hiebei haben namentlich die Säume auf unbedeckten Platten seine Aufmerksamkeit gefesselt. Diese Säume sind, wie wir eben sehen, nur auf Grundlage anderer vorausgehender Untersuchungen erklärbar. Auch wir haben mit Jodstickstoff und Knallsilber solche Säume erhalten. Wir glauben dies erwähnen zu müssen, da Schuller seine Versuche nie ausführlich publicirt hat.

4.

Aus der grösseren Fortpflanzungsgeschwindigkeit, welche den Wellentheilen von grösserer Excursion und Dichtenänderung zukommt, wurde in einer früheren Arbeit die V-förmige Ausbreitung erklärt. Nach demselben Principe lässt sich auch eine eigenthümliche Abweichung vom Reflexionsgesetze erklären, die wir an unseren Russfiguren beobachten. Wir erhalten nämlich Reflexionen, bei welchen der Reflexionswinkel dem Einfallswinkel nicht gleich ist, sondern grösser ausfällt. Wenn die Brechung durch die Gleichung $\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = n$ dargestellt wird, wobei n eine positive Zahl ist, so stellt dieselbe Gleichung für $n = -1$ bekanntlich die Reflexion dar. In unserem Falle ist nun n, insoferne dieses einfache Gesetz überhaupt hier Anwendung finden kann, eine von 1 verschiedene negative Zahl.

Wenn eine Kugelwelle an einer ebenen Wand reflectirt wird, so liegt die ganze reflectirte Welle innerhalb der ursprünglichen Welle. An den von der reflectirten Welle erreichten Orten finden sich also grössere Excursionen und Dichtenänderungen. Die reflectirte Welle wird sich also mit grösserer Geschwindigkeit fortpflanzen und der Reflexionswinkel wird im Allgemeinen grösser ausfallen, als dies nach dem gewöhnlichen Reflexionsgesetze zu erwarten wäre.

An einer reflectirten Welle lässt sich der Vorgang mit Hilfe der Russfiguren nicht beobachten. Wir denken uns zwei Wellenmittelpunkte A und B, deren gleichzeitig erregte Wellen an einer Ebene E reflectirt werden. Wir legen durch A, B eine zu E senkrechte Ebene R und betrachten den Vorgang in derselben. Die Wirkung von E können wir uns durch die von den Spiegelbildern A', B' der Punkte A, B ausgehenden Wellen ersetzt denken. Die Symmetrieebene von A, B bestimmt mit E und R einen Durch-

schnittspunkt *C*, welcher der Mittelpunkt eines in *R* liegenden Kreises ist, auf welchem A, *B*, *A'*. *B'* liegen.

Wir finden nun auf einer berussten Platte, welche die Ebene *R* vorstellt, zunächst den Interferenzstreifen der von *A* und *B* ausgehenden Wellen, welchen wir mit *(A, B)* bezeichnen wollen, und den analog bezeichneten Streifen *(A' B',)*, welcher als Reflexion des vorigen angesehen werden kann und welcher die erwähnte Abweichung (die übrigens je nach der Heftigkeit der Explosion variirt) deutlich zeigt. Die Streifen *(A A')*, *(B B')* verlaufen als *V*-Streifen an der reflectirenden Ebene und zeigen eine desto grössere Ausbreitung, je näher die betreffenden Centren an die reflectirende Ebene fallen. Ausserdem finden wir die Streifen *(A B')* und *(B A')*, die analoge Abweichungen zeigen. Sämmtliche Streifen gehen durch den Punkt *C* hindurch.

Wenn man statt der reflectirenden Ebene zu den Wellenquellen *A*, *B* die Spiegelbilder *A'*. *B'* derselben wirklich hinzufügt, so muss die Erscheinung im Wesentlichen noch dieselbe sein, wie wenn die reflectirende Ebene da wäre, d. h. die Interferenzstreifen müssen, wo sie die Symmetrieebene treffen, beim gegenseitigen Durchschnitte eine Ablenkung erfahren, nach dem Durchschnitte kleinere Winkel mit der Symmetrieebene machen. Dies kann man wirklich beobachten und es wurde in den früheren Mittheilungen bereits erwähnt. Selbstverständlich kann hier, auch wenn die von der Intensität abhängige Fortpflanzungsgeschwindigkeit nicht fortwährend sich ändern würde, im Sinne einer früheren Ausführung[1] von einem einfachen Reflexionsgesetze (wenn mehr als eine Annäherung gemeint ist) nicht die Rede sein.

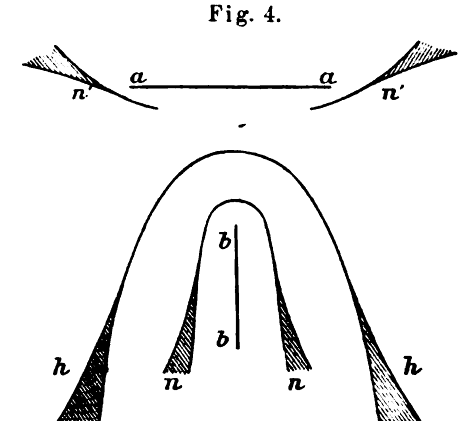
5.

Wenn eine Welle von endlicher Excursion in eine zweite Welle von ebenfalls endlicher Excursion eintritt, so gelangt sie eigentlich in ein anderes Medium. Man könnte also die erwähnten Abweichungen vom Reflexionsgesetze auch als Wirkungen der Brechung bezeichnen. Es zeigen sich aber auf berussten Platten

[1] Vergl. Mach u. Fischer, über die Reflexion und Brechung des Schalles. Sitzb. Bd. 67. — Auch von der totalen Reflexion kann hier nicht in dem Sinne die Rede sein, in welchem dieser Ausdruck in der Optik gebraucht wird.

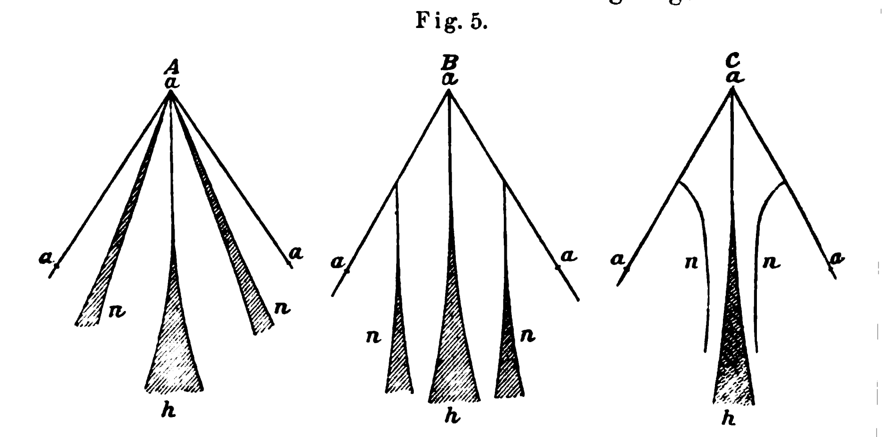
noch andere Erscheinungen, die man ebenfalls als Brechungen betrachten kann. Überall wo eine Welle den von einem Funken zurückgelassenen erhitzten Luftraum passirt, nimmt sie in letzterem eine grössere Geschwindigkeit an, wird sie beim Übergang in denselben gebrochen. Dadurch entstehen an der Grenze des kalten und erhitzten Luftraumes Knickungen in der Wellenfläche oder Wellenlinie. Vermöge dieser Knickungen gehen die beiden Wellentheile einander theilweise entgegen. Es entstehen folglich an der Grenze des kalten und erhitzten Luftraumes Interferenzstreifen, die sich unter den bekannten Umständen auch zu einer *V*-Ausbreitung entwickeln. Dies ist die einfachste und natürlichste Erklärung gewisser gleich zu beschreibender Streifen, die wir auf berussten Platten beobachten.

Fig. 4.



Ausser dem Hauptinterferenzstreifen *hh*, der durch die beiden Funken *aa* und *bb*, Fig. 4, erzeugt wird, finden wir noch die Nebenstreifen *nn* und *n'n'*. Dieselben sind ihrer Form und Lage wegen durch Reflexionen an der Deckplatte nicht erklärbar, abgesehen davon, dass sie auch ohne Deckplatte auftreten und bei so geringem Abstande

Fig. 5.

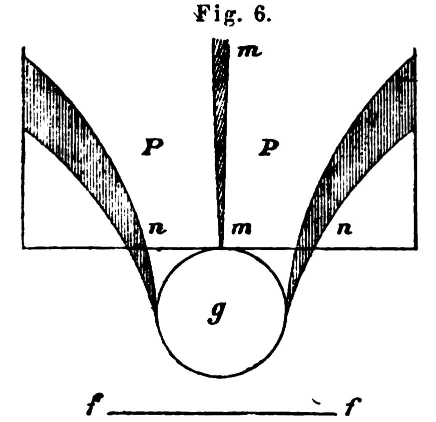


zwischen den beiden Platten, dass sie mit dem Hauptstreifen fast coïncidiren müssten. Diese Streifen erklären sich aber einfach nach dem erwähnten Principe durch Brechung in der Luft der Funkenbahn.

Zur Funkenbahn *aa*, Fig. 5, gehört der Hauptinterferenzstreifen *h*. Ausser demselben treten noch die Streifen *nn*, Fig. 5 *A*, auf. Dieselben müssten die in *B* angedeutete Lage haben, wenn sie von einer zweiten verspäteten von den Funken ausgehenden Welle erzeugt würden, und sie müssten hyperbolisch gekrümmt sein, wie in *C*, wenn sie von einer Reflexion an der Deckplatte herrühren würden. In letzterem Falle könnten sie überhaupt nur bei beträchtlichem Plattenabstand sichtbar werden. Die Streifen *nn* bei *A* könnten noch erklärt werden durch eine zweite Welle, welche gleichzeitig mit der ersten, aber mit geringerer Geschwindigkeit von den Funkenbahnen ausgeht. Für eine solche Annahme fehlen bisher alle Anhaltspunkte, während die Erklärung nach dem erwähnten Principe sehr leicht ist.

Unsere Auffassung lässt sich noch durch einige Experimente stützen. Mit Hilfe einer kleinen Vorrichtung, die von Mach schon beschrieben wurde, kann man die eine der beiden Funkenwellen, z. B. *aa*, Fig. 4, so verspäten, dass die Welle *bb* die Platte schon verlassen hat, wenn *aa* auftritt. Dennoch zeigen sich die Streifen *nn*. Wählt man aber die Verspätung zu gross (z. B. $^1/_{10}$ Secunde), indem man die beiden Entladungen rasch nacheinander mit der Hand ausführt, so tritt der Streifen *nn* nicht auf, weil dann die Luft der Funkenbahn schon zu sehr abgekühlt ist. Die Streifen *nn* verschwinden ferner, wenn man beide Funkenwellen durch Canäle mit Hilfe der ebenerwähnten Vorrichtung zur Platte leitet, so dass auf den Platten sich gar keine erhitzte Luft befindet.

Fig. 6.



Lässt man den einen Funken *aa* auf der Platte überschlagen und setzt statt des anderen Funkens *bb* auf die Platte

einen galvanisch glühenden Platindraht, so treten auch jetzt um *bb* den Streifen *nn* ganz ähnliche auf. Endlich können wir durch Flammen die heisse Luft der Funkenbahn ersetzen und wieder ähnliche Streifen herstellen. Wir legen eine berusste Platte *P* Fig. 6 horizontal, lassen hart am Rande derselben eine cylindrische Gasflamme *G* aufsteigen und einen Funken *ff* parallel dem Plattenrande so überspringen, dass die Welle, nachdem sie die Flamme passirt hat, auf die Platte übergeht. Sofort erscheinen die Streifen *nn*, welche sich leicht erklären, wenn man die Flamme als eine Cylinderlinse ansieht. Der Streifen *m* rührt von den neben der Flamme vorbeigehenden und hinter derselben zusammentreffenden Wellentheilen her; er kann als ein Ergebniss der Beugung angesehen werden.

7.

Die Streifen *nn* treten näher an die Funkenbahn heran, bei unbedeckten wie bei bedeckten Platten. In letzterem Falle ist nämlich die erhitzte Luft so zu sagen breit und plattgedrückt. In verdünnter Luft (10—20 Mm. Quecksilberdruck) entwickeln sich um die Entladungsstellen sehr grosse und dicke Klumpen glühender Luft, wodurch die Streifen *nn* weit von den Entladungsstellen fortgetrieben und besonders auffallend werden. Die hier besprochenen Erscheinungen liefern abermals den Beweis, welches feine Reagens auf Schallwellen die berussten Platten vorstellen.

Über rationale ebene Curven dritter und vierter Ordnung.

Von **Adolf Ameseder.**

(Mit 1 Tafel.)

Artikel 1. Im eilften Artikel der Abhandlung „Über Curven vierter Ordnung mit drei Doppelpunkten", Sitzb. der k. Akad. der Wissensch. Wien, Jännerheft, 1879, haben wir folgenden Satz nachgewiesen:

„Berührt eine Seite des Doppelpunktsdreiecks $\Delta_1 \Delta_2 \Delta_3$, der rationalen Curve dritter Ordnung C^4, irgend einen dieselbe vierfach berührenden Kegelschnitt;[1] so zerfällt C^4 in diese Gerade und eine Curve dritter Ordnung, vierter Classe, welche den dieser Seite gegenüberliegenden Eckpunkt des Dreiecks $\Delta_1 \Delta_2 \Delta_3$ zum Doppelpunkt hat und den genannten Kegelschnitt dreifach berührt."

Da man von der genannten Geraden als Bestandtheil des Erzeugnisses absehen kann, lässt sich der Satz auch in die folgende, brauchbarere Form fassen:

„Das Erzeugniss einer Tangenten-Involution auf einem Kegelschnitte und eines ihr projectivischen Strahlenbüschels ist eine allgemeine rationelle Curve dritter Ordnung; wenn die beiden Strahlgebilde ein Element entsprechend gemein haben. Der Scheitel des Strahlenbüschels ist ein einfacher Punkt der Curve; sie berührt den Träger der Tangenten-Involution dreifach und hat den, nicht auf dem sich selbst

[1] Siehe: „Über vierfach berührende Kegelschnitte der Curven vierter Ordnung mit drei Doppelpunkten." Sitzungsb. d. kais. Akad. d. Wissensch. vom 3. Juli 1879.

entsprechenden Strahl liegenden Doppelpunkt der, von den beiden erzeugenden Strahlengebilden auf der Involutionsaxe gebildeten Reihen, zum Doppelpunkt."

Wir werden im Folgenden statt der besprochenen Curve dritter Ordnung C_4^3 immer einen Complex, bestehend aus derselben und einer Geraden, betrachten; da die Untersuchung dadurch auf jene der von uns bereits behandelten rationalen Curve vierter Ordnung zurückgeführt ist.

Angenommen es wären drei Doppelpunkte $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$ und vier weitere Curvenpunkte p_1, p_2, p_3, p_4 einer Curve vierter Ordnung C^4, mit der Bestimmung gegeben, dass die Verbindungslinie der Doppelpunkte $\overline{\Delta_1 \Delta_2} \equiv g$ ein Bestandtheil der Curve ist, oder was dasselbe ist, dass der fünfte Curvenpunkt p_5, durch dessen Angabe C^4 erst vollkommen bestimmt ist, auf der genannten Geraden g liege; so besteht die Curve C^4 aus einer Curve C_4^3 und einer Geraden und wir können wie im allgemeinen Fall (siehe I. A. Art. 2.)[1] den Punkt Δ_1, als Scheitel eines erzeugenden Strahlenbüschels und $\overline{\Delta_3 \Delta_2}$ oder $\overline{\Delta_3 \Delta_4}$, wobei Δ_4 der dritte, erst zu bestimmende Schnittpunkt der Geraden g mit der Curve C_4^3 ist, als Involutionsaxe annehmen.

Einer der Trägerkegelschnitte T der erzeugenden Tangenten-Involution, kann auch in der Weise construirt werden, wie wir es in (I. A. Art. 4) angegeben haben, nur muss man festhalten, dass $\overline{\Delta_1 \Delta_2}$ als Bestandtheil der Curve C^4 ein selbstentsprechender Strahl der erzeugenden Gebilde und daher auch eine Tangente eines jeden Trägerkegelschnittes ist. Um weitere vier Tangenten von T zu bestimmen, zieht man die durch p_1, p_2, p_3, p_4 gehenden Strahlen des Büschels Δ_1, weist einem Schnittpunkte X_1, eines der Strahlen $\overline{\Delta_1 p_1}$ mit der Involutionsaxe $\overline{\Delta_3 \Delta_2}$, einen Punkt Y_1 derselben Geraden als entsprechend zu und bestimmt die den drei anderen Schnittpunkten $\overline{X_2}, \overline{X_3}, \overline{X_4}$, entsprechenden Punkte Y_2, Y_3, Y_4, der durch $\Delta_3, \Delta_2, X_1, Y_1$ festgestellten Reihen. Die Punkte Y_1, Y_2, Y_3, Y_4 respective mit p_1, p_2, p_3, p_4 verbunden, geben die gesuchten Tangenten.

[1] So bezeichnete Citate beziehen sich auf die Abhandlung: „Über Curven vierter Ordnung mit drei Doppelpunkten". Sitzungs. d. kais. Akad. d. Wissensch. Wien, Jänner 1879.

Die Curve C_4^3 hat die Punkte Δ_1, Δ_2, zu einfachen Punkten und ist, da die Curve C^4 durch die Doppelpunkte $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$ und die Punkte p_1, p_2, p_3, p_4, p_5 bestimmt ist, durch den Punkt Δ_3, welchen sie auch zum Doppelpunkt hat, und die sechs einfachen Punkte $\Delta_1, \Delta_2, p_1, p_2, p_3, p_4$ eindeutig gegeben.

Ihre Construction ist, da die Gerade g durch Δ_1, Δ_2, als gegeben erscheint, nach der Bestimmung eines Trägerkegelschnittes T, mit der in (I. A. Art. 1) gegebenen Construction der Curve C^4 identisch. Man hat demnach, um irgend zwei auf einen Strahl x von Δ_1 liegende Curvenpunkte zu erhalten, den dem Schnittpunkt X, des Strahles x mit $\overline{\Delta_3 \Delta_2}$, entsprechenden Punkt Y in der gleichnamigen Constructionsreihe zu suchen und die Schnittpunkte, der aus Y an T gelegten Tangenten mit x zu construiren. Da man eine Curve C_4^3 im Vereine mit einer beliebigen Geraden g ihrer Ebene, als Curve vierter Ordnung C^4 betrachten kann, gilt der folgende Satz:

„Man kann jeden Punkt der rationalen Curve dritter Ordnung C_4^3, als Scheitel eines Strahlenbüschels Δ betrachten, welches mit einer Tangenten-Involution, die irgend einen beliebigen, die Curve C_4^3 dreifach berührenden Kegelschnitt zum Träger und mit Δ einen Strahl entsprechend gemein hat, die behandelte Curve erzeugt.“

Aus Δ_1 kann man an den Kegelschnitt T ausser g eine Tangente γ' legen, ihr entspricht als Strahl der Tangenten-Involution J betrachtet, im Strahlenbüschel Δ_1 der Strahl γ, welcher, wie aus (I. A. Art. 1) folgt, die Tangente der Curve C_4^3 im Punkte Δ_1 ist. Denn ist $Y\gamma$ der Schnittpunkt der Tangente γ' mit $\overline{\Delta_3 \Delta_2}$, so sind die aus diesem Punkte an T gelegten Tangenten, die γ entsprechenden Strahlen der Involution J. Sie schneiden daher γ in den auf dieser Geraden gelegenen von Δ_1 verschiedenen Curvenpunkten, von welchen der eine, da γ' durch Δ_1 geht, mit diesem Punkte coincidirt. Die Gerade γ hat mit C_4^3 in Δ_1 zwei unendlich nahe Punkte gemein und ist also die Tangente in diesem Punkte.

Auch die aus Δ_1 an C_4^3 zu legenden zwei Tangenten r', r'' kann man leicht construiren; sie sind jene Strahlen des Büschels Δ_1, welche den Doppelstrahlen der Involution J, also den in den

Schnittpunkten der Involutionsaxe mit dem Kegelschnitte T, an T gelegten Tangenten zugeordnet sind.

Aus Δ_3 kann man an T zwei Tangenten ziehen, betrachten wir diesen Punkt als Scheitel des Strahlenbüschels Δ, so erhalten wir in diesem zwei Strahlen, welche den genannten Tangenten entsprechen und die Doppelpunktstangenten der Curve C_4^3 sind Bezüglich der Construction der Doppelpunktstangenten mittelst des Strahlenbüschels Δ_1 (siehe I. A. Art. 2).

Art. 2. Die allen Geraden der Ebene der Curve C_4^3 „zugeordneten" Kegelschnitte (siehe I. A. Art. 6) bilden ein Kegelschnittsnetz, dessen ein Scheitel P_3 als Pol der Seite $\overline{\Delta_1 \Delta_2}$ bezüglich T, auf diesem Kegelschnitt liegt. Jeder Kegelschnitt des Netzes schneidet T nur noch in drei Punkten und diese entsprechen, in der am oben bezeichneten Ort erklärten Weise, den drei Schnittpunkten der, dem Kegelschnitt zugeordneten Geraden mit der Curve C^3. Der Umstand, dass P_3 constant ist, weist darauf hin, dass $\overline{\Delta_1 \Delta_2}$ ein Bestandtheil des Erzeugnisses C^4 der Strahlengebilde Δ und J ist, was mit der gemachten Annahme stimmt.

Es existiren vier Kegelschnitte, welche durch die Pole P_1, P_2, P_3, der Seiten des Dreieckes $\Delta_1 \Delta_2 \Delta_3$ und den einem Punkte L, zuordneten Punkt L' der Ebene der Curve C_4^3 gehen und T in einem, von P_3 verschiedenen Punkte berühren.[1] Man kann daher aus jedem Punkte L der Ebene vier Tangenten an die Curve C^3 legen. Sie ist der vierten Classe, was übrigens schon daraus erhellt, dass sie dritter Ordnung ist und einen Doppelpunkt hat.

---

[1] Die Berührungspunkte der vier Kegelschnitte sind Doppelpunkte einer cubischen Punkt-Involution. Denn durch jeden Punkt X, des Kegelschnittes T und die vier oben genannten Punkte P_1, P_2, P_3, L' kann man einen Kegelschnitt legen, welcher T noch inz wei Punkten X', X'' schneidet, welche, da die durch $P_1, P_2. P_3, L', x'$, und P_1, P_2, P_3, L', x'' bestimmten Kegelschnitte mit dem ersten zusammenfallen ;mit X eine cubische Involution bilden. Alle Dreiecke $X X' X''$ umhüllen einen Kegelschnitt, den Professor Dr. Emil Weyr den „Involutionskegelschnitt" nannte. Dieser Kegelschnitt schneidet T in vier Punkten, die in diesen Punkten an ihn gelegten Tangenten schneiden T in den gesuchten vier Punkten. Diese Construction hat Professor Dr. Emil Weyr in seiner, diesen Gegenstand behandelnden Arbeit: „Theorie der cubischen Involutionen" Abhandl. d. böhm. Ges. d. Wissensch. Prag, 1871 angegeben.

Art. 3. Die Curve dritter Ordnung mit einem Doppelpunkt hat drei Inflexionspunkte, welche auf einer Geraden liegen.

Diese Gerade ist der Pascal'schen Geraden jenes Sechseckes zugeordnet, welches von den Berührungspunkten der drei Inflexionstangenten mit einem C_4^3 einfach berührenden Kegelschnitt gebildet wird.

Jenen Kegelschnitten im Netze P_1, P_2, P_3, Fig. 1, welche den Träger T in einem von P_3 verschiedenen Punkt osculiren sind in der Ebene der Curve die Inflexionstangenten derselben zugeordnet.

Fassen wir einen beliebigen Punkt x des Kegelschnittes T ins Auge, so kann man durch diesen und einen anderen, ebenfalls beliebigen Punkt $x_1{}^1$ desselben Kegelschnittes einen Kegelschnitt K_1 legen, welcher dem Netze P_1, P_2, P_3 angehört. Er hat mit T noch einen vierten Punkt x_1'' gemein, welchen wir als den x_1' entsprechenden betrachten.

Die Punkte x', x'' bilden eine quadratische Involution, welche zwei Doppelpunkte y', y'' hat; letztere ergeben sich als die Berührungspunkte der aus dem Involutions-Centrum i an T gelegten Tangenten Y', Y''. Es gibt demnach auch zwei Kegelschnitte K im Büschel P_1, P_2, P_3, x, welche T berühren; ihre Berührungspunkte mit T sind die Punkte y', y'', welche wir dem Punkte x zuordnen, sie bestimmen wieder eine quadratische Involution. Die Punkte x_1, y', y'' bilden zwei ein — zweideutige conlocale Punktreihen, da jedem y nur ein x entspricht; den jeder Kegelschnitt, welcher durch P_1, P_2, P_3 geht und T in y berührt, hat mit T nur noch einen Punkt x gemein.

Die Tangenten des Kegelschnittes T in den Punkten y', y'' bilden eine quadratische Tangenten-Involution Y', Y'', welche mit dem Strahlenbüschel x, das man durch Verbindung der Punkte x mit P_3 erhält, nach (I. A. Art. 1, 3 und 13) eine rationale Curve vierter Ordnung erzeugt, die in P_3 einen Rückkehrpunkt hat und T dreifach berührt.

Die drei Berührungspunkte der Curve C^4 mit T sind nun die gemeinschaftlichen Punkte der Reihen x, y', y'' sie sind aber auch jene Punkte, in welchen die drei, den Inflexionstangenten zugeordneten Kegelschnitte, den Kegelschnitt T osculiren und werden als die drei, von P_3 verschiedenen Schnittpunkte A, B, C

von T und jenem Kegelschnitte K erhalten, der das Erzeugniss des Strahlenbüschels X und des Scheines x, der Punkt-Involution y', y'' ist. (I. A. Art. 3).

Man kann eine rationale Curve dritter Ordnung C_4^3, als das Erzeugniss einer Punkt-Involution J auf einem Kegelschnitte T und einer geraden Punktreihe X betrachten, wobei der Träger Δ_3, der Punktreihe und die Doppelstrahlen Δ_1, Δ_2, der Scheine der erzeugenden Punktgebilde im Involutions-Centrum p_3, Tangenten des Trägers der Punkt-Involution sind. (Siehe die letzten Sätze des Art. 12 in I. A.)

Die drei Geraden $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$ sind die Inflexionstangenten der behandelten Curve und ihre Berührungspunkte liegen, wie aus dem an der bezeichneten Stelle angeführten entsprechenden Satz für die reciproce Curve erhellt, auf einer Geraden.

Bezeichnet man die Punktreihe, welche von den Tangenten des Kegelschnittes T (Fig. 2) in den Punkten der Involution J, auf der Polare P_3 von p_3 gebildet wird, mit x und die Pascal'sche Gerade des Sechseckes $\Delta_1 P_3 \Delta_2 P_1 \Delta_3 P_2$ mit g; so hat man nur die dieser Geraden zugeordnete Gerade g' zu construiren, um in ihr die Gerade der Inflexionspunkte zu erhalten.

Man hat also den, dem Schnittpunkt X_0 von g und Δ_3, diesen als Punkt der erzeugenden Reihe X betrachtet, entsprechenden Punkt x_0 der Reihe x zu construiren und mit dem Pol G, der Geraden g zu verbinden.

Art. 4. Das eben gewonnene Resultat können wir, zur Betrachtung der Curve C_4^3 als Punktgebilde zurückkehrend, zur Construction der Inflexionspunkte und ihrer Tangenten benützen, wenn die Curve durch irgend welche hinreichende Daten gegeben ist.

Wir wissen aus (I. A. Art. 6), dass jeder Geraden der Ebene der Curve C_4^3 ein Kegelschnitt zugeordnet ist, welcher durch P_1, P_2, P_3 hindurchgeht und den Kegelschnitt T in Punkten schneidet, deren Tangenten (an T) die Gerade in ihren Schnittpunkten mit der Curve treffen. Der Geraden der Inflexionspunkte ist auch ein solcher Kegelschnitt K_i zugeordnet, welcher die im letzten Artikel bestimmten Punkte A, B, C und die Scheitel des Netzes P_1, P_2, P_3 enthält, also als vollkommen bestimmt erscheint.

Um die diesem Kegelschnitt zugeordnete Gerade zu construiren, zeichne man nach (I. A. Art. 8) die Tangente ξ_m des K_i im

Punkte P_1, (wenn man Δ_1 zum Scheitel des erzeugenden Strahlenbüschels gewählt hat), construire den, dieser Tangente [1] entsprechenden Strahl X_m im Büschel Δ_1, seinen Schnittpunkt m mit $\overline{\Delta_3\Delta_2}$ und schliesslich die Polare dieses Punktes bezüglich T. Sie schneidet den Kegelschnitt K_i ausser in P_1 in einem Punkte G', dessen Polare bezüglich T die gesuchte Gerade ist. Die Tangenten des Kegelschnittes T in den Punkten A, B, C treffen die Gerade in den Inflexionspunkten. Die Inflexionstangenten kann man als Tangenten in gegebenen Curvenpunkten, in der angegebenen Weise construiren.

Liegt der Doppelpunkt Δ_3 der Curve C^3 auf einem, in diesem Falle C^3 nur doppelt berührenden Trägerkegelschnitt, so übergeht er in einen Rückkehrpunkt. (Siehe auch bezüglich des Weiteren I. A. Art. 12 *a)*.)

Die Curve ist von der dritten Classe und hat nur einen Inflexionspunkt. Der Kegelschnitt K_i besteht aus den Doppelstrahlen der concentrischen Büschel P_3 (X, Y) (Fig. 3), da die Punkt-Involution y in diesem Falle in ein Punktsystem übergeht, und zwar deshalb, weil es nun nur einen Kegelschnitt gibt, der durch P_1, P_2, P_3 und X geht und T berührt; daher jedem Punkte X nur ein Punkt y entspricht.

Der eine Doppelstrahl $(X'' Y'')$ geht durch Δ_3, da auch in diesem Punkte x mit y coincidirt. Der Kegelschnitt, welcher in Δ_3 osculirt, besteht aus den Geraden $\overline{P_3\Delta_3}$ und $\overline{P_1P_2}$ und ihm ist nach (I. A. Art. 12 *a*) die Rückkehrtangente in Δ_3 zugeordnet.

Der andere Doppelstrahl, welcher sich in bekannter Weise nun eindeutig construiren lässt, schneidet T in jenem Punkte $(x' y')$, welcher dem Inflexionspunkte der Curve C^3 entspricht.

Art. 5. In der Abhandlung: „Über rationale Curven vierter Ordnung, deren Doppelpunktstangenten zum Theil oder ganz in Inflexionstangenten übergehen" (Sitzb. d. kais. Akad. d. Wiss. 20. März 1879), haben wir einige Sätze über diese Curven aufgestellt, deren Umkehrungen wir nun auch beweisen wollen. So gilt der folgende Satz:

---

[1] Die Tangente als Strahl des Büschels betrachtet, welches der Schein der von der Tangenten-Involution auf T gebildeten Punkt-Involution ist.

„Hat eine rationale Curve vierter Ordnung einen Doppelpunkt, dessen Tangenten Inflexionstangenten sind; so ist dieser Doppelpunkt der Pol der gegenüber liegenden Seite des Doppelpunktsdreieckes, bezüglich aller vierfach berührenden Kegelschnitte der Curve.“

Um den Satz nachzuweisen nehmen wir an die Curve C_6^4 sei durch die drei Doppelpunkte Δ_1, Δ_2, Δ_3, die Tangenten i_1, i_2 in dem ausgezeichneten Punkte Δ_3 und einen Curvenpunkt p gegeben; durch welche Daten sie nach Art. 1, l. c. bestimmt ist.

Man nehme Δ_3 zum Scheitel des erzeugenden Strahlenbüschels und $\overline{\Delta_1\Delta_2}$ zur Involutionsaxe; die letztere wird von den Strahlen i_1, i_2 und $\overline{\Delta_3 p}$ in den Punkten X_1, X_2 und X getroffen.

Wir weisen nun, um irgend einen vierfach berührenden Kegelschnitt der behandelten Curve zu construiren, nach (Art. 4, I. A) dem Punkte X einen beliebigen Punkt Y der Geraden $\overline{\Delta_1\Delta_2}$ als entsprechenden Punkt der, von der Tangenteninvolution auf $\overline{\Delta_1\Delta_2}$ gebildeten Reihe Y zu. Durch diese Bestimmung ist die Projectivität der Reihen X, Y, welche Δ_1, Δ_2 zu Doppelpunkten haben, festgestellt und wir sind in der Lage, auch die X_1, X_2 entsprechenden Punkte Y_1, Y_2 zu bestimmen. Die Geraden $\overline{Yp}$, $\overline{Y_1\Delta_3}$. $\overline{Y_2\Delta_3}$ sind Tangenten des zu bestimmenden Trägerkegelschnittes T.

Nun wissen wir aus (I. A. Art. 1), dass die in den Schnittpunkten des Kegelschnittes T mit $\overline{\Delta_1\Delta_2}$, an denselben gelegten Tangenten, die aus Δ_3 an die Curve C_6^4 zu ziehenden Tangenten, also im vorliegenden Falle die Geraden i_1, i_2 in ihren Berührungspunkten mit C_6^4 treffen, und demnach durch Δ_3 hindurchgehen müssen. Womit wir nachgewiesen haben, dass die, aus Δ_3 an irgend einen vierfach berührenden Kegelschnitt T gelegten Tangenten, diesen in seinen Schnittpunkten mit $\overline{\Delta_1\Delta_2}$ berühren; also $\overline{\Delta_1\Delta_2}$ die Polare von Δ_3 bezüglich eines solchen ist.

Sind alle Doppelpunktstangenten Inflexionstangenten, so können wir den obigen Satz für jeden Doppelpunkt und die ihm gegenüberliegende Seite nachweisen, d. h. es gilt der Satz:

„Sind die Doppelpunktstangenten einer rationalen Curve C_6^4 Inflexionstangenten, so ist das Doppelpunktsdreieck, bezüglich aller vierfach berührenden

Kegelschnitte der behandelten Curve, sich selbst conjugirt und ein Doppelpunkt ist ein isolirter."

Wir haben für diese Curven in der oben erwähnten Abhandlung auch gezeigt, dass die vier Doppeltangenten derselben sich paarweise in einem Punkte einer Seite des Doppelpunktsdreieckes treffen, dass demnach die Doppeltangenten ein Vierseit bilden, dessen Diagonaldreiseit das Doppelpunktsdreieck ist. Dies folgt übrigens aus dem eben bewiesenen Satz, da man jedes Paar von Doppeltangenten als vierfach berührenden Kegelschnitt der C_6^4 betrachten kann.

„Die Doppeltangenten jener rationalen Curve C^4, welche Doppellpuktstangenten zu Inflexionstangenten hat, bilden ein Vierseit, dessen Diagonaldreiseit das Doppelpunktsdreieck ist."

Aus der Eigenschaft der behandelten Curve, dass jeder Doppelpunktsstrahl sie in zwei Punkten trifft, welche durch den Doppelpunkt und die gegenüberliegende Seite des Doppelpunktsdreieckes harmonisch getrennt werden, fliessen auch die folgenden Sätze:

„Die Inflexionstangenten eines Doppelpunktes bilden mit den Verbindungslinien desselben mit den anderen Doppelpunkten ein harmonisches Strahlenbüschel."

„Das Doppelpunktsdreieck ist, bezüglich des von den sechs Inflexionstangenten umhüllten Kegelschnittes, sich selbst conjugirt."[1]

---

[1] Für die Curven vierter Classe, sechster Ordnung (mit drei Doppeltangenten) gelten die, den hier und in der, am Eingange des Artikels citirten Abhandlung aufgestellten, reciproken Sätze; insbesondere sind folgende zu erwähnen:

„Ist eine Doppeltangente die Polare der gegenüberliegenden Ecke des Doppeltangentendreiseites, bezüglich irgend eines vierfach berührenden Kegelschnittes der Curve vierter Classe C_4^6; so sind ihre Berührungspunkte Rückkehrpunkte; und umgekehrt."

„Ist das Doppeltangentendreiseit der Curven vierter Classe C_4^6, bezüglich irgend eines vierfach berührenden Kegelschnittes derselben sich selbst conjugirt; so sind die Berührungspunkte, Rückkehrpunkte und eine Doppeltangente ist eine uneigentliche. Und umgekehrt.

Art. 6. Um die gewonnenen Sätze für die rationalen Curven dritter Ordnung auszubeuten, betrachten wir diese Curven wieder im Verein mit einer Geraden, und zwar der aus einem Inflexionspunkt J_1 (Fig. 4) an sie gelegten Tangente. Als Scheitel des erzeugenden Strahlenbüschels nehmen wir den Inflexionspunkt J_1 als Involutionsaxe, die Verbindungslinie des Doppelpunktes Δ mit dem Berührungspunkte B_1, des Inflexionspunktes J_1.

Ist die Tangente t_i im Punkte J_1 gegeben, so genügt noch die Angabe eines Punktes p_1' um C_4 und daher auch C_4^3 vollkommen bestimmt zu haben. Die Geraden t_i und $\overline{J_1 p_1}'$ schneiden $\overline{\Delta B_1}$ in den Punkten X_2, X_{i_1}. Die Punkte Δ_1, B_1 sind die Doppelpunkte der von den Strahlengebilden auf ΔB bestimmten Punktreihen X, Y und diese sind bestimmt, sobald man dem Punkte X_{i_1} einen beliebigen Punkt Y_{i_1} derselben Geraden als entsprechend zugewiesen hat

Die Geraden $\overline{J_1 Y_2}$ und $\overline{p_1' Y_{i_1}}$ sowie die den erzeugenden Strahlengebilden gemeinschaftliche Gerade g sind Tangenten des zu bestimmenden Trägerkegelschnittes T.

Der Kegelschnitt der sechs Rückkehrpunkte hat auch die Eigenschaft, dass das Doppeltangentendreiseit bezüglich desselben sich selbst conjugirt ist."

Wir haben von diesen Sätzen eine ziemlich ausgedehnte Anwendung in den, im Hoppe'schen „Archiv für Mathematik und Physik" Berlin, 1879. veröffentlichten Arbeiten über specielle Curven vierter Ordnung und Curven vierter Classe gemacht und glauben uns daher mit der blossen Erwähnung der Sätze begnügen zu können.

Wir erlauben uns auch an dieser Stelle zu bemerken, dass diejenigen drei Punkte m', m'', m''', welche man vermittelst der drei Doppelpunkte und einem Curvenpunkte m, der rationallen Curve vierter Ordnung, welche Doppel-Inflexionspunkte hat, construiren kann; ein Viereck bilden, dessen Diagonaldreieck das Doppelpunktsdreieck ist; dass demnach noch ein weiterer Punkt m, zur Bestimmung der Curve angegeben werden müsse. Die zwei letzten Sätze der Abhandlung „Über rationale Curven vierter Ordnung, deren Doppelpunktstangenten etc." lauten daher wie folgt:

„Die rationale Curve vierter Ordnung, welche die Doppelpunktstangenten zu Inflexionstangenten hat, ist durch die drei Doppelpunkte und zwei Curvenpunkte vollkommen bestimmt."

„Die Annahme, die Doppelpunktstangenten einer Curve C_3^4 seien Inflexionstangenten, ist aequivalent drei Bedingungen."

Dieser berührt, wie aus Art. 3 erhellt, die Gerade $J_1 Y_2$ im Punkte Y_2 und g in B, da diese Gerade, weil sie ein Bestandtheil der Curve C_4 ist, als die aus J_1 an diese Curve gelegte Tangente betrachtet, diese in allen ihren Punkten berührt. Der Doppelstrahl der Tangenten-Involution, welcher auf g den Berührungspunkt bestimmt und mit der Tangente des Kegelschnittes T, im Schnittpunkte $\overline{\Delta B}$ identisch ist, muss daher ganz mit g coincidiren, also muss g den Kegelschnitt T in B berühren.

Der Inflexionspunkt J_1, ist also der Pol der Verbindungslinie des Doppelpunktes mit seinem Berührungspunkte bezüglich jenes C_4^3 dreifach berührenden Kegelschnittes, welcher C_4^3 in B berührt. Es gilt daher der Satz:

„Jeder durch einen Inflexionspunkt einer rationalen Curve dritter Ordnung gehender Strahl schneidet die Curve in zwei weiteren Punkten, welche durch den Inflexionspunkt und die Verbindungslinie seines Berührungspunktes mit dem Doppelpunkte harmonisch getrennt werden."

Die Tangenten t_1', t_1'' der Curve in Punkten p_1', p_1'' der bezeichneten Art schneiden sich in einem Punkte σ von $\overline{\Delta B}$ und werden von dieser Geraden und $\overline{\sigma J_1}$ harmonisch getrennt.

Für jenen Strahl von J_1, welcher durch die beiden anderen Inflexionspunkte geht, lauten diese Sätze wie folgt:

„Je zwei Inflexionspunkte der Curve C_4^3 werden durch den dritten Inflexionspunkt und den Schnittpunkt ihrer Geraden, mit der Verbindungslinie des Doppelpunktes und des Berührungspunktes des dritten Inflexionspunktes harmonisch getrennt."

„Je zwei Inflexionstangenten der Curve C_4^3, schneiden sich in einem Punkte der Verbindungslinie, des dritten Inflexionspunktes mit dem Doppelpunkte. Sie werden durch diese Gerade und die Verbindungslinie ihres Schnittpunktes mit dem genannten Inflexionspunkt harmonisch getrennt."

Daraus folgt auch, dass das Strahlenbüschel, welches aus den, nach den drei Inflexionspunkten und dem Berührungspunkte irgend eines desselben,

gerichteten Doppelpunktsstrahlen besteht, harmonisch ist.[1]

Für die Curven dritter Ordnung, dritter Classe, gelten analoge Sätze. Wir werden um diese zu finden, die Curve im Verein mit der Verbindungslinie des Inflexionspunktes J (Fig. 5) und des Rückkehrpunktes Δ_r, als Curve C_3^4 betrachten. Beide Linien repräsentiren eine Curve vierter Ordnung, welche in J einen Doppelpunkt und in Δ_r einen singulären, dreifachen Punkt hat. Es sei wieder die Tangente t_i in J und ein Curvenpunkt p' gegeben. Ferner sei J als Scheitel des erzeugenden Strahlenbüschels und die Rückkehrtangente R, als Involutionsaxe angenommen.

Diese Annahme ist gerechtfertigt, da man die Rückkehrtangente in vorliegendem Falle als Verbindungslinie zweier unendlich naher, in Δ_r vereinigt Doppelpunkte betrachten kann. Man denke sich nur, um dies einzusehen die Gerade g um J gedreht, bis sie mit $J\Delta_r$ coincidirt.

Die Tangente t_i schneidet R in einem Punkte X_t, die Gerade $\overline{Jp'}$ in X_i; weisen wir X_i einen beliebigen Punkt Y_i als entsprechend zu, so sind die Constructionsreihen X, Y, durch die in Δ_r coincidirenden Doppelpunkte und das Punktepaar X_i Y_i bestimmt.

Der dieser Annahme entsprechende Trägerkegelschnitt T berührt aus denselben Gründen wie im vorigen Falle, die Geraden $\overline{JY_t}$ und g und in den Punkten Y_t und Δ_r und hat $\overline{p'Y_i}$ zur Tangente. Diese Erklärung scheint mit der Thatsache in Widerspruch zu sein, dass die Rückkehrtangente der im Rückkehrpunkt an den Trägerkegelschnitt gelegten Tangente entspricht, daher die Gerade g sich selbst und der Geraden R entsprechen würde. Nun dies ist in der That der Fall, da die Involutionsaxe R den aus Δ_r an T gelegten Tangenten, also der Geraden g entspricht; diese

[1] Der erste unter den Sätzen lautet für die reciproken Curven C_3^3 wie folgt:

„Aus jedem Punkte einer Rückkehrtangente der C_3^3 kann man zwei Tangenten an diese legen. Diese werden durch die Rückkehrtangente und die Verbindungslinie ihres Schnittpunktes und des Schnittpunktes der Doppeltangente der Curve, mit der Tangente in dem Tangentialpunkte des Rückkehrpunktes, harmonisch getrennt."

A. Ameseder: Über rat. ebene

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 4.

Fig. 5.

F. Schima lith.

Druck v. J. Wagner Wien

entspricht sich aber, unter dieser Vorauszetzung auch selbst, da dem Strahle $\overline{J\Delta_r}$ von J, weil Δ_r sich selbst entspricht, die aus Δ_r an T gelegten Tangenten, also die Gerade g zugeordnet ist.

Der Inflexionspunkt J ist demnach der Pol der Rückkehrtangente, bezüglich jenes C_3^3 doppelt berührenden Kegelschnittes, der g in Δ_r berührt. Es gelten die folgenden Sätze:

„Jede durch den Inflexionspunkt der Curve dritter Ordnung, dritter Classe gelegte Gerade schneidet diese in zwei weiteren Punkten, welche durch den Inflexionspunkt und den Schnittpunkt der Geraden mit der Rückkehrtangente harmonisch getrennt werden."

„Aus jedem Punkte der Rückkehrtangente kann man zwei Tangenten an die Curve C_3^3 legen; diese werden durch die Rückkehrtangente und die Verbindungslinie ihres Schnittpunktes mit dem Inflexionspunkte harmonisch getrennt."

Art. 7. Wenn von einer Curve dritter Ordnung der Doppelpunkt und weitere sechs, combinirte Bedingungen gegeben sind, so betrachten wir sie als Erzeugniss eines Strahlenbüschels und einer Tangenten-Involution (siehe Art. 1) und construiren dieselbe in der Weise, wie wir es in der Abhandlung „Über Curven vierter Ordnung mit drei Doppelpunkten" Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. Jänner-Heft 1879, und einer, in den Sitzb. d. k. böhm. Gesellschaft d. Wissensch. (Jahrg. 1879) über denselben Gegenstand veröffentlichten Arbeit gezeigt haben.

Ist hingegen die Curve durch ihre drei Inflexionstangenten und zwei weitere Bedingungen gegeben, so betrachten wir sie als Erzeugniss einer Punktreihe auf einer Inflexionstangente und einer Punkt-Involution auf einem Kegelschnitt, welcher die Inflexionstangenten zu Tangenten hat und die C_4^3 einfach berührt.

(Die Construction derselben ist der, in den citirten Arbeiten erklärten Construction der Curve C_3^4 reciprok und bedarf daher keiner weiteren Auseinandersetzung.

XX. SITZUNG VOM 16. OCTOBER 1879.

Das w. M. Herr Prof. Dr. A. Rollett übersendet eine Arbeit des Herrn Dr. Otto Drasch, Assistenten am physiologischen Institute zu Graz, in welcher die physiologische Regeneration des Flimmerepithels der Trachea behandelt wird.

Das c. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine von dem Assistenten am physikalischen Cabinet der Universität zu Innsbruck Herrn J. Schönach ausgeführte Arbeit: „Über die Löslichkeit von Gemischen aus Chlornatrium und Chlorcalium bei verschiedenen Temperaturen."

Zum Schlusse folgen einige Bemerkungen zur Abhandlung „Über die Löslichkeitsverhältnisse isomorpher Salze und ihrer Gemische," von C. v. Hauer.

Der Secretär legt folgende zwei Abhandlungen vor:

1. „Über eine Gattung von Configurationen in der Ebene und im Raume", von Herrn S. Kantor in Wien.
2. „Über die Ursachen der strengen Winter in Europa", von Herrn Michael Wolz in Wien.

Das w. M. Herr Director J. Hann überreicht eine Abhandlung: „Untersuchungen über die Regenverhältnisse von Österreich-Ungarn."

Das w. M. Herr Hofrath v. Hauer überreicht eine Abhandlung des Herrn Prof. Dr. Rud. Hörnes in Graz: „Beiträge zu einer Monographie der Gattung *Megalodus*, mit besonderer Berücksichtigung der mesozoischen Formen."

Herr Dr. Josef Maria Eder in Wien überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Ein neues chemisches Photometer mittelst Quecksilber-Oxalat zur Bestimmung der Intensität der ultravioletten Strahlen des Tageslichtes und Beiträge zur Photochemie des Quecksilberchlorides"

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Academia de ciencias medicas, fisicas y naturales de la Habaña: Anales. Tomo XVI. Julio, Agosto y Setiembre. Entrega 182. Habaña, 1879; 8⁰.

Académie royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique: Bulletin. 48ᵉ année, 2ᵉ série, tome 48. Nr. 8. Bruxelles, 1879; 8⁰.

— royale de Copenhague: Översigt over det Forhandlinger og dets Medlemmers Arbejder i Aaret 1879. Nr. 2. Kjøbenhavn; 8⁰.

— — Mémoires. 5ᵉ série. Classe des sciences. Vol. XII. Nr. 4. Kjøbenhavn, 1879; 8⁰.

Akademie, Kaiserlich Leopoldino-Carolinisch Deutsche der Naturforscher: Leopoldina, Heft XV. Nr. 13—14, 15—16, u. 17—18. Halle a. S., 1879; 4⁰.

— der Wissenschaften, königl. Preussische zu Berlin: Abhandlungen. 1878. Berlin, 1879; 4⁰.

— — Neue Beobachtungen an Doedicurus giganteus, von H. Burmeister. Berlin, 1879; 4⁰. — Die chemische Natur der Meteoriten, von C. Rammiesberg. Berlin, 1879; 4⁰.

Akademija jugoslavenska znanosti i umjetnosti: Rad. knjiga XLVIII. U Zagrebu, 1879; 8⁰.

— — Fauna kornjašah trojedne kraljevine od Dr. Josipa Krasoslava Schlossera Klekovskoga. Svezak treći. U Zagrebu, 1879; 8⁰.

Annales des Mines. 7ᵉ série. Tome XV. 3ᵉ Livraison de 1879. Paris, 1879; 8⁰.

Apotheker-Verein, Allgem. österr.: Zeitschrift (nebst Anzeigen-Blatt). XVII. Jahrgang, Nr. 21—29. Wien, 1879; 4⁰.

Comité international des Poids et Mesures: Procés-verbaux des séances de 1878. Paris, 1879; 8⁰.

Comptes rendus des Séances de l'Académie des sciences. Tome LXXXIX, Nr. 13. Paris, 1879; 4⁰.

Ferdinandeum für Tirol und Vorarlberg: Zeitschrift. Dritte Folge. 23. Heft. Innsbruck, 1879; 8⁰.

Finlands geologiska Undersökning: Beskrifning till Kartbladet Nr. 1 af K. Ad. Moberg. Helsingfors, 1878; 8⁰.

Gesellschaft, astronomische: Untersuchungen über die Durchmesser der Planeten Venus und Mars, von Ernst Hartwig. Leipzig, 1879; 4⁰. — Fundamentalcatalog für die Zonenbeobachtungen am nördlichen Himmel, von A. Auvers. Leipzig, 1879; 4⁰.

— deutsche geologische: Zeitschrift. XXXI. Band, 2. Heft. April bis Juni 1879. Berlin, 1879; 8⁰.

— königliche, der Wissenschaften zu Göttingen: Abhandlungen. XXIV. Band vom Jahre 1879. Göttingen; 4⁰.

— österr. für Meteorologie: Zeitschrift. XIV. Band. August-, September- und October-Heft. Wien, 1879; 4⁰.

Institute, Anthropological of Great Britain and Ireland: The Journal. Vol. VIII. Nr. 4. May 1879. London; 8⁰.

Lombard Alexandre: Pauliciens Bulgares et Bons—Hommes en Orient et en Occident. Genève et Bale. Paris, 1879; 8⁰.

Museo publico de Buenos Ayres: Description physique de la République Argentine par le Dr. H. Burmeister. Tome V^e et Atlas. Lépidoptères. Buenos-Aires, 1878—79; 8⁰.

Nature. Vol. XX. Nr. 519. London, 1879; 4⁰.

Observatory, the: A monthly review of Astronomy. Nr. 28—30. London, 1879; 8⁰.

„Revue politique et littéraire“ et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger“. IXe année, 2e série. Nr. 15. Paris, 1879; 4⁰.

Société des Sciences de Finlande: Observations météorologiques, Années 1875 & 1876. Helsingfors, 1878; 8⁰.

— — Öfversigt af Förhandlingar. XIX & XX. 1876—77, 1877—78. Helsingfors, 1878; 8⁰.

— — Bidrag till Kännedom af Finlands Natur och Folk. 27—31 Häftet. Helsingfors, 1878—79; 8⁰. — Carl von Linné som Läkare och Hans Betydelse för den medicinska Vetenskapen i Sverige af Otto E. A. Hjelt. Helsingfors, 1877; 8⁰.

— botanique de France: Bulletin. Tome XXV. 1878. Comptes rendus des séanees. 4. Paris; 8⁰. Tome XXVI. 1879. Revue bibliographique. A—B. Paris; 8⁰.

— des Sciences de Nancy: Bulletin: Série 2, tome IV. Fascicule IX. 12e année, 1879. Paris; 8⁰.

Société entomologique de Belgique: Annales. Tome XXI. Bruxelles, Paris, Leipsic & Dresde, 1878; 8°.

— royale de Sciences de Liège: Mémoires. 2e série. Tome VII & VIII. Bruxelles, Londres, Paris & Berlin, 1878; 8°.

Society, the royal microscopical: Journal. Vol. II. Nr. 5 & 6. August and October 1879; 8°.

— the royal astronomical: Monthly notices. Vol. XXXIX. Nr. 8. June 1879. London; 8°.

— the royal of London: Philosophical Transactions; for the year 1878. Vol. 169. Part II. London, 1879; 4°.

— the Zoological of London: Transactions. Vol. X. Part 12. London, 1879; 4°.

— Proceedings for the year 1879. Part 1. January and February. London; 8°. — Part 2. March and April. London; 8°.

Upsala, Universität: Schriften pro 1877; 11 Stücke 8° & 12°.

Wiener medizinische Wochenschrift. XXIX. Jahrgang. Nr. 41. Wien, 1879; 4°.

Über directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren.

Von **C. Senhofer** und **C. Brunner.**

I. Abhandlung.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1879.)

Wir haben im Anzeiger der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, Jahrg. 1879, Nr. VI, mitgetheilt, dass durch Einwirkung von käuflichem kohlensaurem Ammon auf Phenole und Oxycarbonsäuren die Aufnahme einer oder mehrerer Carboxylgruppen erfolgt. Im Nachfolgenden geben wir die Resultate der diesbezüglichen Untersuchungen, so weit sie bis jetzt abgeschlossen sind.

a) Verhalten von Resorcin gegen kohlensaures Ammon.

Überlässt man ein Gemisch von 1 Theil Resorcin, 4 Theilen kohlensaures Ammon und 5 Theilen Wasser in einem lose verschlossenen Kölbchen an einer sonnigen Stelle mehrere Tage sich selbst, und bringt hierauf die Flüssigkeit in einem flachen Gefässe in der Sonnenwärme zur Trockene, so bleibt eine fast schwarze Masse zurück, welche beim Übergiessen mit warmem Wasser sich leicht löst und dabei eine intensiv blaue Flüssigkeit liefert. Schüttelt man letztere mehrere Male mit Äther aus, so nimmt derselbe daraus circa $^9/_{10}$ des ursprünglich verwendeten Resorcins auf, das durch einmalige Destillation wieder vollkommen rein erhalten werden kann.

Säuert man hierauf die wässerige Lösung mit Schwefelsäure an, so ändert sich die Farbe von Blau in Roth. Neue Äthermengen, mit welchen die Flüssigkeit geschüttelt wird, werden wieder dunkel gefärbt und hinterlassen nach der Trennung und dem Abdestilliren eine dunkelrothe Masse, welche unter dem Mikroskope deutlich krystallinisch erscheint, sich in heissem Wasser leicht löst

und deren Lösung stark sauer reagirt. Zur Entfernung der färbenden Substanz wurde die wässerige Lösung mit neutralem, essigsaurem Blei versetzt, von dem sich dabei bildenden Niederschlage befreit und mit Schwefelwasserstoff entbleit. Das Filtrat gibt jetzt an Äther eine Säure ab, welche beim Verjagen des Äthers als schwach röthlich gefärbte Masse zurückbleibt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt in wohl ausgebildeten harten Nadeln erhalten wird. Die Lösung dieser Säure gibt mit essigsaurem Blei keinen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine fast rein rothe Farbenreaktion. Auf Zugabe von Chlorkalk entsteht erst eine violette Farbe, welche durch mehr Chlorkalk in Gelbbraun übergeht.

Mit ammoniakalischer Silberlösung gibt die Verbindung nach langem Stehen eine im auffallenden Lichte undurchsichtig grau, im durchfallenden vollständig klar aber dunkel gefärbt erscheinende Flüssigkeit.[1] Kupferoxyd erleidet in alkalischer Lösung keine Reduction. Die Säure schmilzt bei 194 — 198°. In kaltem Wasser ist sie schwer, in heissem sowie in Alkohol und Äther leicht löslich. Sie krystallisirt mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser und entspricht lufttrocken der Formel $C_7H_6O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Bei 100° getrocknet gab sie:

	Berechnet	Gefunden
$1\frac{1}{2}H_2O$	14·92	15·15

Die getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung:

	Berechnet	Gefunden
C	54·55	54·78
H	3·90	3·69

Die besprochene Säure ist demnach eine Dioxybenzoësäure und zwar nach den qualitativen Reactionen identisch mit der α-Dioxybenzoësäure.

Die Ausbeute der gereinigten Verbindung hatte fünf Procente von dem ursprünglich verwendeten Resorcin betragen. Zieht man

[1] Auf diese Erscheinung bezieht sich auch die Angabe des Einen von uns über Reduction von Silberoxyd durch α-Dioxybenzoësäure aus Toluoldisulfosäure. (Diese Berichte, Bd. LXXVIII, II. Abthl. Octoberheft.)

in Betracht, dass der weitaus grösste Theil des Resorcin wieder zurückerhalten worden war, so muss diese Ausbeute geradezu als eine gute bezeichnet werden, zumal sich die Reaction unter den einfachsten Bedingungen ohne Druck und ohne bedeutende Temperaturserhöhung vollzogen hatte. Nichtsdestoweniger schien es wünschenswerth, um rasch grössere Mengen der Verbindung beschaffen zu können, durch Abänderung der Versuchsbedingungen eine höhere Ausbeute zu erzielen. Wir versuchten zuerst dadurch die Bildung von α-Dioxybenzoësäure zu vermehren, dass wir zu einer kochenden Lösung von 1 Theil Resorcin wieder 4 Theile kohlensaures Ammon in Wasser gelöst, sehr langsam zuträufeln liessen. Dabei erhielten wir dieselbe Säure, doch war die Ausbeute nicht wesentlich vermehrt worden. Ein günstigeres Ergebniss können wir bei gleichzeitiger Anwendung von Druck und erhöhter Temperatur verzeichnen, wenngleich sich der Process dabei complicirter gestaltet.

Zu den Versuchen hatten wir jedesmal die ursprünglich angegebenen Mengenverhältnisse von Resorcin, kohlensaurem Ammoniak und Wasser in den Digestor gebracht und die einzelnen Beschickungen bei verschiedenen Temperaturen auf einander einwirken lassen, indem wir bei dem ersten Versuch den Digestor im Wasserbade, beim zweiten in Kochsalzlösung, beim dritten und vierten in Bädern von Amylalkohol, respective Phenol erhitzten. Stets war die Ausbeute an Dioxybenzoësäure gegenüber den früher erreichten eine bedeutend erhöhte, aber stets hatten sich auch noch andere Verbindungen gebildet und zwar unabhängig von der Temperatur in ziemlich gleichen Quantitäten. Wir blieben daher bei der Anwendung des Salzbades stehen, als wir grössere Mengen der sich bildenden Producte darstellten. Das Erhitzen des Digestors hatte jedesmal 12—14 Stunden gedauert. Nach dem Erkalten verbreitet sich beim Öffnen ein höchst unangenehmer Geruch. Der Inhalt wurde mit kochendem Wasser vollständig in Lösung gebracht und so lange mit Äther behandelt, als dieser noch nennenswerthe Mengen von Resorcin aufnahm. Dieser ätherische Auszug hinterlässt beim Destilliren einen Rückstand, der circa 50 Pct. der angewendeten Resorcinmenge beträgt und von dem bei der Destillation $^3/_4$ Theile als reines Resorcin übergehen, während der über 275° siedende Theil nach dem Erkalten eine

harzige Masse darstellt, welche in ammoniakalischer Lösung stark dichroistisch erscheint.

Die wässerige Lösung, welche vom Äther getrennt worden war, wurde hierauf sehr stark mit Schwefelsäure angesäuert und abermals mit Äther wiederholt behandelt. Der separirte Äther hinterlässt bei der Destillation dicke Krusten einer dunkel gefärbten Masse, welche sich, mit viel heissem Wasser digerirt, nur zum Theile löst. Wir trennten durch das Filter, stellten das Filtrat (*A*), das mit Eisenchlorid eine blau-violette Farbenreaction zeigt, bei Seite und reinigten den Filterrückstand dadurch, dass wir ihn unter Zusatz von Thierkohle so oft mit stets erneuten Wassermengen auskochten, bis die aus der abfiltrirten Lösung beim Erkalten sich ausscheidenden Krystallblättchen vollkommen farblos erschienen. Kocht man jetzt die Thierkohle unter Zusatz von Ätzammoniak bis zur alkalischen Reaction aus, filtrirt ab und säuert stark mit Salzsäure an, so fällt ein fein krystallinischer Niederschlag, den man nach dem Erkalten der Flüssigkeit auf dem Filter sammelt und mit kaltem Wasser bis zur vollständigen Entfernung der Salzsäure auswäscht.

Die Menge der so erhaltenen Substanz betrug 10 — 12 Pct. des zur Reaction verwendeten Resorcins. Sie löst sich sowohl in kaltem, wie in kochendem Wasser sehr schwer, leichter in Äther und Alkohol. Aus kochendheiss gesättigter, wässeriger Lösung scheidet sich der Körper in mikroskopischen, vierseitigen Tafeln aus, welche häufig irisiren und bei 276° schmelzen. Seine Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv blutrothe Farbenreaction und wirkt auch bei Siedhitze nicht reducirend auf alkalische Silber- und Kupferlösungen.

Die lufttrockene Substanz verlor bei 100° nichts an Gewicht und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	$C_8H_6O_6$	Gefunden
C	48·48	48·78—48·51
H	3·03	3·35— 3·01

Die besprochene Säure ist demnach eine Dioxydicarbonsäure, welche verschieden ist von der von Tiemann und Lewy beschriebenen Resorcendicarbonsäure und für welche wir, um an ihre

enge Beziehung zum Resorcin zu erinnern, den Namen α-Resodicarbonsäure vorschlagen. Zur Controle von obiger Formel wurden folgende Salze dargestellt und analysirt:

Barytsalz. Man sättigt die freie Säure mit kohlensaurem Baryt in der Siedhitze ab und filtrirt von dem im Überschuss zugesetzten kohlensauren Baryt. Beim Erkalten des Filtrates scheidet sich das Salz erst in flachen Nadeln, später in wohlausgebildeten, harten Prismen aus.

Diese sind in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Lufttrocken entspricht das Salz der Formel $C_8H_4O_6Ba+5^1/_2H_2O$. 3 Mol. Krystallwasser verliert es bei 100°, der Rest entweicht bei 180°.

	Berechnet	Gefunden
$3H_2O$	16·67	16·82
$5^1/_2H_2O$	22·85	22·59

Das getrocknete Salz gab analysirt:

	$C_8H_4O_6Ba$	Gefunden
C	28·83	28·81
H	1·20	1·63
Ba	41·14	41·09

Silbersalz. Neutralisirt man die freie Säure mit Ammon und versetzt hierauf mit salpetersaurem Silber, so fällt ein weisser, amorpher, thonerdeähnlicher Niederschlag heraus, der am Lichte rasch dunkel wird und im Wasser fast ganz unlöslich ist.

Das Salz ist wasserfrei, lufttrocken analysirt gab es:

	$C_8H_4O_6Ag_2$	Gefunden
C	23·19	23·12
H	0·97	1·19
Ag	52·15	52·06

Kupfersalz. Dargestellt durch Fällen einer durch Ammon neutralisirten Lösung der freien Säure mit schwefelsaurem Kupfer. Das Salz scheidet sich in miskroskopischen Nadeln aus, die häufig sternförmig gruppirt erscheinen und entspricht der Formel $C_8H_4O_6Cu+5^1/_2H_2O$, bei 100° getrocknet entweichen $4^1/_2$ Mol. Wasser.

	Berechnet	Gefunden
$4^1{}_2H_2O$	22·60	22·28

Die Analyse des so getrockneten Salzes ergab:

	$C_8H_4O_6Cu+H_2O$	Gefunden
C	34·60	34·84
H	2·16	2·40
Cu	22·85	23·13

Neutrales Kalisalz erhalten durch Sättigung der freien Säure mit kohlensaurem Kali. Das Salz ist im Wasser sehr leicht löslich, scheidet sich erst aus sehr concentrirten Lösungen aus und bildet zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Es krystallisirt mit 3 Mol. Krystallwasser, das bei 150° entweicht.

	Berechnet	Gefunden
$3H_2O$	16·46	16·17

Die Kalibestimmung des so getrockneten Salzes ergab:

	$C_8H_4O_6K_2$	Gefunden
K	28·47	28·24

Saures Kalisalz. Erhalten durch Kochen des neutralen Salzes mit einem Überschuss der freien Säure. Ein grosser Theil der freien Säure bleibt ungelöst; filtrirt man hievon ab, so scheidet sich beim Erkalten das saure Salz in harten Nadeln aus, während in der Mutterlauge neutrales Salz in überwiegender Menge sich vorfindet. Beim Versuch das Salz umzukrystallisiren, spaltet es sich zum grössten Theil in freie Säure und die neutrale Verbindung.

Das Salz entspricht lufttrocken der Formel $C_8H_5O_6K+H_2O$, es verliert sein Krystallwasser bei 120°

	Berechnet	Gefunden
H_2O	7·08	7·15

Das getrocknete Salz gab:

	Berechnet	Gefunden
K	16·52	16·93

Erhitzt man die α-Resodicarbonsäure mit concentrirter Schwefelsäure, so löst sie sich ohne Bildung eines Condensationsproductes. Beim Erkalten und Verdünnen mit Wasser scheidet sie sich wieder unverändert aus. Durch Behandlung der Säure in stark alkalischer Lösung mit Natriumamalgam in der Kälte konnte keine Wasserstoffaddition nachgewiesen werden. Um die gegenseitige Stellung der beiden Carboxylgruppen zu präcisiren, wurde versucht, die Säure durch Erhitzen mit fünffach Chlorphosphor in ein Dichlordicarbonsäure-Chlorid und dies dann durch Natriumamalgam in die entsprechende Phtalsäure überzuführen. Die Substanz, welche dabei erhalten wurde, gab aber bei der Analyse Zahlen, welche darauf hindeuteten, dass eine ganz schwach verunreinigte Resodicarbonsäure regenerirt worden war.

Kehren wir zurück zum Filtrate (*A*), das mit Eisenchlorid eine blauviolette Farbenreaction gibt. Dasselbe wurde eingedampft und der Krystallisation überlassen. Es schieden sich beim Erkalten flache Prismen aus. Durch Einengen der Mutterlauge konnte noch eine zweite Krystallisation erhalten werden. Die letzten Mutterlaugen (*B*) wurden einstweilen bei Seite gestellt.

Vereinigt man die gesammelten Ausscheidungen und krystallisirt aus Wasser öfters um, so schiessen deutliche Krystalle an, die aber stets stark gefärbt sind. Die färbende Substanz kann vollständig dadurch entfernt werden, dass man die wässerige Lösung mit Thierkohle kocht, das Filtrat noch heiss mit etwas Bleiessig versetzt, von dem in geringer Menge sich bildenden Niederschlage trennt, das Blei mit Schwefelwasserstoff ausfällt und durch ein eisenfreies Filter entfernt. Beim Erkalten des Filtrates scheiden sich farblose Nadeln oder Blättchen aus, deren Menge noch durch Einengen der Mutterlauge vermehrt werden kann.

Zu den Analysen und qualitativen Reactionen wurden Substanzen von verschiedenem Aussehen verwendet.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung:

	Gefunden	
	I	II
C	54·37	54·41
H	3·90	3·97

Verschieden nach der Temperatur, bei welcher die Krystallisation erfolgt war, verlor die lufttrockene Substanz im Wasserbade 5·76; 14·88; 25·67 Pct. Krystallwasser.

Daraus berechnet sich für die getrocknete Substanz die Formel $C_7H_6O_4$ für die wasserhältige die Formel $C_7H_6O_4+{}^1/_2H_2O$, $C_7H_6O_4+1^1/_2H_2O$, $C_7H_6O_4+3H_2O$, erstere verlangt 54·55 Pct. C und 3·90 Pct. H, letzteren entsprechen 5·52, 14·91 und 25·95 Pct. Wasser.

Wie man sieht, ist dies die Formel einer Dioxybenzoësäure. Durch Vergleichung der neuen Säure mit α-Dioxybenzoësäure wurde die Identität beider Verbindungen festgestellt. Die Lösung der Säure gibt mit Bleizucker keine Fällung, mit Chlorkalk wird sie erst violett, dann roth und gelbbraun, mit wenig Eisenchlorid ensteht eine fast rein rothe Farbenreaction, die auf weiteren Zusatz des Reagens in Braunroth übergeht. Ist die Säure nicht genügend oft umkrystallisirt, so wird ihre Lösung mit Eisenchlorid violett.

Erhitzt man das Barytsalz mit Bimsstein gemengt, oder noch besser die freie Säure für sich, so destillirt eine fast vollkommen farblose Flüssigkeit, die rasch erstarrt und genau das Aussehen von Resorcin trägt. Die Ausbeute beträgt 95 Pct. der theoretisch berechneten Menge und die Substanz ist so rein, dass sie ohne jede weitere Reinigung einen Schmelzpunkt von 104° zeigte und bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	$C_6H_6O_2$	Gefunden
C	65·45	65·14
H	5·45	5·68

Der Körper gibt im Wasser gelöst mit Eisenchlorid und Chlorkalk eine violette Farbenreaction, mit essigsaurem Blei keine Fällung, mit concentrirter Salzsäure eingeschlossen, auf 180° erhitzt, bildet er jene Verbindung, deren ammoniakalische Lösung einen sehr intensiven Dichroismus zeigt. Er ist also unzweifelhaft als Resorcin anzusprechen.

Die zuletzt angeführte Reaction zeigt übrigens auch die Muttersubstanz, aus der das Resorcin erhalten worden war, wahrscheinlich jedoch geht dieser Reaction die Resorcinbildung voraus. Erhitzt man nämlich die besprochene Säure mässig rasch, so

schmilzt sie zwischen 194 und 200° verschieden nach dem rascheren ober langsameren Steigen der Temperatur, immer aber ist beim Flüssigwerden Gasentwicklung wahrzunehmen.

Um zu constatiren, ob Kohlensäure-Abspaltung nicht auch schon vor dem Schmelzen eintrete, wurde die Säure in einer Retorte im Ölbade sehr langsam erwärmt und der Retortenhals in Barytwasser getaucht. Schon bei 160—165° zeigte sich eine langsame, aber gleichmässige Kohlensäureentwicklung, und als die Temperatur durch mehrere Stunden auf 170° eingehalten worden war, war die Säure geschmolzen. Es ist daher sicher, dass man es bei allen Schmelzpunktbestimmungen der α-Dioxybenzoësäure mit einem Gemisch von unzersetzter Säure und schon gebildetem Resorcin zu thun hat und wahrscheintlich tritt dieselbe Reaktion auch ein, wenn man die Säure mit concentrirter Salzsäure auf 180° erwärmt. Beim vorsichtigen Erhitzen im Luftstrome gehen übrigens geringe Mengen der Säure unzersetzt über. Wir haben aus der α-Dioxybenzoësäure folgende Salze dargestellt und analysirt.

Silbersalz. Erhalten durch Fällen des neutralen Ammonsalzes durch salpetersaures Silber. Es scheidet sich ein schwer löslicher, weisser Niederschlag aus, der unter dem Mikroskope undeutlich krystallinisch erscheint und am Lichte nur langsam nachdunkelt.

Das Salz krystallisirt ohne Krystallwasser, lufttrocken gab es bei der Analyse folgende Zahlen:

	$C_7H_5O_4Ag$	Gefunden
C	32·18	31·79
H	1·92	2·01
Ag	41·38	41·25

Basisches Kupfersalz. Wird die wässerige Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Kupfer erwärmt, so löst sich das letztere mit prachtvoll grüner Farbe, filtrirt und erhitzt man auf 100°, so wird die Flüssigkeit trübe und es scheidet sich das Salz als schmutziggelbes, krystallinisches Pulver aus.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

	$C_7H_4O_4Cu+H_2O$	Gefunden
C	35·98	35·80
H	2·57	2·68
Cu	27·29	26·84

Das lufttrockene Salz hatte bei 100° 7·24 Pct. Krystallwasser verloren, die Formel $C_7H_4O_4Cu+2H_2O$ verlangt für $1H_2O$ 7·45 Pct.

Neutrales Kupfersalz. Dieses scheidet sich in wohlausgebildeten, smaragdgrünen Prismen aus, wenn man mässig concentrirte Lösungen von α-dioxybenzoësaurem Ammon und schwefelsaurem Kupferoxyd mischt und dann längere Zeit stehen lässt.

Lufttrocken entspricht das Salz der Formel $C_{14}H_{10}O_8Cu+8H_2O$. Im Vacuum verlor es 20·99 Pct., bei 100° 24·44 Pct. Wasser. Aus obiger Formel berechnet sich für 6 Mol. 21·04 Pct., für 7 Mol. 24·54 Pct.

Im Vacuum getrocknet, gab die Substanz bei der Analyse:

	$C_{14}H_{10}O_8Cu+2H_2O$	Gefunden
Cu	15·64	15·55

Barytsalz. Dargestellt durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Baryt, ist leicht löslich in Wasser, schiesst daraus bei langsamem Erkalten in säulenförmigen Krystallen an, welche 4 Mol. Krystallwasser enthalten.

Dasselbe entweicht bei 150°:

	Berechnet	Gefunden
$4H_2O$	24·53	24·98

Das getrocknete Salz gab bei der Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	37·75	37·57
H	2·25	2·46
Ba	30·79	30·89

Kalisalz. Erhalten durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Kali. Das Salz ist im Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich in büschelförmig vereinigten Krystallnadeln aus, welche zerrieben nach längerem Liegen an der Luft der Formel $C_7H_5O_4K+H_2O$ entsprechen.

Das Krystallwasser entweicht bei 125°:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	8·57	8·61

Das getrocknete Salz gab:

	Berechnet	Gefunden
K	20·31	20·02

Erwärmt man die α-Dioxybenzoësäure mit concentrirter Schwefelsäure, so löst sie sich unter Bildung eines Sulfo-Substitutionsproductes. Verdünnt man mit Wasser, schüttelt die unverändert gebliebene Säure mit Äther aus und kocht nach Entfernung des Äthers mit kohlensaurem Baryt, bis die Flüssigkeit neutral geworden ist, so scheidet sich aus dem Filtrate das in Prismen krystallisirende Barytsalz der gebildeten Sulfo-α-Dioxybenzoësäure aus.

Das lufttr. Salz entspricht der Formel $C_7H_4O_7SBa+2H_2O$.

Es verliert bei 190° getrocknet sein Krystallwasser:

	Berechnet	Gefunden
$2H_2O$	8·89	8·91

Das getrocknete Salz gab analysirt:

	$C_7H_4O_7SBa$	Gefunden
C	22·76	23 02
H	1·08	1·20
Ba	37·13	36·89

Ob die besprochene Säure beim Verschmelzen mit Ätzkali eine Trioxycarbonsäure gibt oder nicht, hoffen wir in Bälde nachtragen zu können.

Die Mutterlauge (*B*), aus der sich die α-Dioxybenzoësäure ausgeschieden hatte, ist schon ziemlich dickflüssig und bei langem Stehen scheiden sich daraus Büschel von feinen Krystallnadeln aus. Sie wurde vereiniget mit jenen Mutterlaugen, die durch das Umkrystallisiren der α-Dioxybenzoësäure erhalten worden waren.

Die vereinigten Flüssigkeiten gaben, nachdem man sie mit kohlensaurem Ammon schwach alkalisch gemacht hat, an Äther

nicht unbedeutende Mengen von Resorcin ab, welches offenbar daher rührt, dass es bei der Behandlung mit Äther in alkalischer Lösung durch den grossen Gehalt an kohlensaurem Ammon zurückgehalten worden war. Nach Entfernung des Äthers wurde wieder angesäuert, mit Äther geschüttelt und der Destillationsrückstand des ätherischen Auszuges in Wasser aufgenommen. Die wässerige Lösung ist dunkel gefärbt, man versetzt sie mit Bleizucker, filtrirt von dem sich bildenden Niederschlag, der später besprochen werden soll, ab, entbleit mit Schwefelwasserstoff, und dampft nach Entfernung des Schwefelbleies zur Krystallisation ein. Es scheiden sich zweierlei Substanzen von verschiedener Krystallform aus. Man erkennt deutlich die meist in Blättchen anschiessende α-Dioxybenzoesäure neben langen, dünnen Nadeln, welche öfters schon in der Flüssigkeit opak erscheinen. Die Mutterlauge liefert noch zu wiederholten Malen nach jedesmaliger Behandlung mit Blei gleiche Krystallisationen. Anfangs konnten wir nur durch mechanisches Aussuchen und nachträgliches Umkrystallisiren diese in Nadeln sich ausscheidende Substanz von der α-Dioxybenzoësäure trennen. Später zogen wir es vor, nach Entfernung der Mutterlauge mit Wasser von 40—50° zu digeriren, wobei der grösste Theil der α-Dioxybenzoësäure ungelöst bleibt, während die Nadeln leichter in Lösung gehen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren unter steter Entfernung des bei obiger Temperatur ungelöst gebliebenen, erhielten wir die Substanz allmälig rein, doch behielt sie immer eine röthliche Farbe oder besitzt manchmal ein opakes Aussehen. Erst nach erneuter Behandlung mit essigsaurem Blei und Ausfällen des Bleies mit Schwefelwasserstoff, schiesst die Verbindung in vollkommen farblosen, langen Krystallnadeln an, die häufig das ganze Krystallisationsgefäss durchsetzen. Die Ausbeute, die wir von dieser Substanz erhielten, betrug durchschnittlich nur 3 Pct. von dem ursprünglich verwendeten Resorcin, da ein nicht unbedeutender Theil durch die immerhin ziemlich umständliche Trennungsmethode verloren geht.

Der Körper ist in heissem Wasser leicht, in kaltem viel weniger löslich, die wässerige Lösung reagirt stark sauer, gibt mit essigsaurem Blei keinen Niederschlag, mit sehr verdünntem Eisenchlorid eine violette, mit concentrirtem eine höchst intensive, rein blaue Farbenreaction.

Eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silber wird weder beim längeren Stehen noch beim Kochen reducirt. Trommer'sche Kupferlösung wird in der Kälte grün gefärbt, beim Kochen fällt Kupferoxydul.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

	$C_7H_6O_4$	Gefunden I	II	III[1]
C.....	54·55	54·72	54·50	54·43
H.....	3·90	4·01	3·88	3·87

Die lufttrockene Substanz verliert ihr Krystallwasser sowohl im Wasserbade wie im Vacuum über Schwefelsäure.

	Berechnet	Gefunden I	II	III[1]
H_2O......	10·46	10·21	10·7	10·51

Die Verbindung entspricht demnach im lufttrockenen Zustande der Formel $C_7H_6O_4+H_2O$ und ist eine Dioxybenzoësäure. Bezüglich des Schmelzpunktes zeigt die besprochene Säure Schwankungen wie die α-Dioxybenzoësäure. Substanzen von derselben Krystallisation sahen wir bei 148—167° schmelzen und stets trat wieder gleich beim Schmelzen Gasentwicklung auf.

Wir erhitzten daher die Verbindung unter gleichen Bedingungen, wie wir sie bei der α-Dioxybenzoësäure besprochen haben, es trat dabei schon bei circa 135° Kohlensäure auf und nach mehreren Stunden war die Säure bei 140° eine dickflüssige Masse. Destillirt man hierauf ab, so resultiren 80 Pct. Resorcin so rein, dass es gleich einen Schmelzpunkt von 104° zeigte und bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	Berechnet	Gefunden
C	65·45	65·11
H	5·45	5·74

Auch alle qualitativen Reactionen stimmen vollkommen mit denen des Resorcins überein.

---

[1] Die Säure für diese Analyse wurde nicht bei 100°, sondern im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Von dieser Säure wurden folgende Salze dargestellt und analysirt:

Silbersalz. Erhalten durch Fällen des neutralen Ammonsalzes durch salpetersaures Silber. Es ist ein schwer löslicher, deutlich krystallinischer Niederschlag, der im Lichte sehr langsam dunkel wird.

Lufttrocken analysirt, gab die Verbindung folgende Zahlen:

	$C_7H_5O_4Ag$	Gefunden
C	32·18	31·90
H	1·92	2·02
Ag	41·38	41·81

Das Salz krystallisirt demnach ohne Krystallwasser.

Das Barytsalz. Dargestellt durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Baryt. Es scheidet sich in sehr gut ausgebildeten, kurzen, harten Prismen aus, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind. Beim Trocknen im Wasserbade erleidet es keinen Gewichtsverlust und gab so getrocknet bei der Analyse folgende Zahlen:

	$C_{14}H_{10}O_8Ba+H_2O$	Gefunden
C.......	36·44	36·44
H.......	2·59	2·81
Ba......	29·71	29·65

Das Krystallwasser entweicht erst bei 160—165°, gleichzeitig gibt sich die beginnende Zersetzung durch Bräunung der Substanz zu erkennen.

Das Kupfersalz bildet sich beim Mischen der Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd und neutralen Ammonsalz als hellgrüner Niederschlag, der unter dem Mikroskop schön krystallisirt erscheint.

Lufttrocken enthält die Verbindung 8 Mol. Krystallwasser, von denen 7 im Wasserbade entweichen.

	Berechnet	Gefunden
$7H_2O$	24·54	24·32

So getrocknet, gab die Substanz:

	$C_{14}H_{10}CuO_8+H_2O$	Gefunden
Cu......	16·37	16·26

Kalisalz. Erhalten durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Kali, krystallisirt in zarten Nadeln, die zerrieben nach längerem Liegen an der Luft kein Krystallwasser enthielten.

Das Salz gab bei der Analyse:

	Berechnet	Gefunden
K.......	20·31	20·22

Das Ammonsalz, erhalten durch Neutralisation der freien Säure mit Ammon, ist sehr leicht löslich und krystallisirt in feinen Nadeln.

Vergleichen wir die Säure der eben besprochenen Salze mit den genau bekannten Dioxybenzoësäuren, so kann erstere mit keiner der letzteren identificirt werden. Die Protocatechusäure, Oxysalicylsäure und Dioxybenzoësäure von Barth und Senhofer unterscheiden sich von ihr schon hinlänglich durch das Verhalten bei der Destillation. Die α-Dioxybenzoësäure schmilzt bei höherer Temperatur, gibt mit Eisenchlorid eine fast rein rothe Farbenreaction und bildet ein Barytsalz, das sich in Löslichkeit, Form und Krystallwassergehalt von dem der beschriebenen Säure sehr deutlich unterscheidet.

Am meisten Ähnlichkeit zeigt die Säure mit der von Matthiessen und Foster beschriebenen Hypogallussäure.

Nach den bis jetzt vorliegenden Angaben scheint jedoch auch diese nicht mit der besprochenen Säure identisch zu sein, da die von uns dargestellte Verbindung ammoniakalische Silberlösung nicht reducirt und die blaue Eisenreaction durch Ammon nicht in ein intensives Blutroth, sondern in ein Hellgelb übergeht. Die Säure ist demnach höchst wahrscheintlich eine neue Dioxybenzoësäure für die wir den Namen β-Dioxybenzoësäure vorschlagen. Sollte sich jedoch durch eine Wiederholung der Arbeiten von Matthiessen und Foster die Hypogallussäure als identisch mit der von uns beschriebenen erweisen, so würden wir uns selbstverständlich für die Beibehaltung der von den genannten Forschern vorgeschlagenen Bezeichnung erklären.

Sowohl die Entstehung, wie der Zerfall der Säure, lassen es wohl nicht als zweifelhaft erscheinen, dass die beiden Hydroxyle in der Metastellung sich befinden. Nach der herrschenden Theorie sind aber bei obiger Stellung der Hydroxyle nur 3 Dioxybenzoë-

säuren möglich, nämlich mit den Stellungen 1, 2, 4; 1, 3, 5 und 1, 2, 6. (Die Carboxylgruppe an der Stelle 1 gedacht.)

Da alle bis jetzt bekannten Thatsachen dafür sprechen, dass die Dioxybenzoësäure von Barth und Senhofer der Stellung 1, 3, 5 entspricht, da weiters die α-Dioxybenzoësäure höchst wahrscheinlich mit der von Max Ascher entdeckten Säure identisch ist und dann sicher die Stellung 1, 2, 4 hat, so bleibt für die β-Dioxybenzoësäure nur die Annahme übrig, dass ihrer Constitution die Stellung 1, 2, 6 zukommt.[1]

Die Bleiniederschläge, welche bei der Gewinnung der β-Dioxybenzoësäure gesammelt worden waren, wurden in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand der beim Destilliren des Äthers erhalten wird, ist in Wasser sehr leicht löslich und gibt mit Eisenchlorid eine blaue Farbenreaction. Aus der wässerigen Lösung desselben scheiden sich erst, nachdem sie syrupös geworden ist, weiche Krystallansätze aus. Die geringen Mengen des Materials gestatteten nicht, in eine nähere Untersuchung der vorliegenden Substanz einzugehen.

b) Verhalten der Dioxybenzoësäure gegen kohlensaures Ammon.

Mit gleich günstigem Erfolge wie beim Resorcin gelingt die Einführung der Carboxylgruppe bei der Dioxybenzoësäure von Barth und Senhofer. Dioxybenzoësäure wurde in der fünffachen Menge Wasser gelöst, mit kohlensaurem Ammon neutralisirt, hierauf im Digestor mit der vierfachen Menge von käuflichem, kohlensaurem Ammon 12 Stunden in einem Bade von Amylalkohol erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Digestors gelöst, mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit Äther geschüttelt. Beim Ansäuern hatte sich ein krystallinischer Niederschlag gebildet,

[1] Die von Tiemann und Reimer aus Umbelliferon und Resorcylaldehyd dargestellte Resorcylsäure ist wohl sicher α-Dioxybenzoësäure. Dafür spricht die Eisenreaction und die Temperatur, bei welcher die Säure unter Schmelzung in CO_2 und Resorcin zerfällt. Dass diese Spaltung beim Erhitzen des Barytsalzes der Säure mit Bimsstein erfolgt, hat übrigens der Eine von uns schon in der ausführlichen Abhandlung: „Über einige Derivate der Toluoldisulfosäure“ Sitz.-Ber. der k. Akad. d. Wissensch. in Wien, II. Abth., Octoberheft 1878 S. 665 gezeigt.

der durch die Behandlung mit Äther verschwindet. Eine Probe des getrennten Äthers hinterliess nach dem Verdampfen eine Substanz, deren wässerige Lösung eine violette Eisenreaktion gab. In der Voraussetzung, dass der Prozess in ähnlicher Weise verlaufen war, wie bei der gleichen Behandlung des Resorcins, dass also eine mehrbasische Säure entstanden sei, welche voraussichtlich leichter ein saures Salz, als die Dioxybenzoësäure ein neutrales Salz bildet, wurde der ätherische Auszug mit einer Lösung von so viel kohlensauren Natron durchgeschüttelt, als zur Neutralisation von 20 Pct. der ursprünglich verwendeten Säure erforderlich war.

Der Äther enthielt nach dieser Behandlung den grössten Theil der verwendeten Dioxybenzoësäure, während das neu entstandene Produkt als saures Salz in der wässerigen Lösung blieb. Nach der Trennung beider Flüssigkeiten wurde das saure Natronsalz durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, die freie Säure durch Äther von der Lösung des schwefelsauren Natrons getrennt und nach Entfernung des Äthers in wässeriger Lösung mit einem bedeutenden Überschuss von Ätzbaryt gekocht. Hiebei scheidet sich das sehr schwer lösliche Barytsalz einer neugebildeten Säure aus, während der dioxybenzoësaure Baryt gelöst bleibt. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, in Wasser suspendirt und durch Salzsäure zersetzt. Äther nimmt aus dieser Flüssigkeit die neugebildete Säure nur nach wiederholter Behandlung vollständig auf und hinterlässt dieselbe als schwach gelb gefärbten Rückstand, dessen Lösung in Wasser stark sauer reagirt, mit Eisenchlorid eine violette Farbenreaktion, mit Chlorcalcium und Chlorbaryum gut krystallisirte Niederschläge gibt. Alkalische Silber- und Kupferlösungen werden von ihr auch beim Kochen nicht reducirt. Dieser Rückstand wurde nochmals aus Wasser umkrystallisirt. Hiebei scheidet sich die Verbindung in wohl ausgebildeten Krystallen aus, die die Form von vierseitigen Prismen mit schief abgeschnittenen Enden zeigen, aber stets noch gelbroth gefärbt erscheinen. Erst durch wiederholte Behandlung mit essigsaurem Blei und Entfernung des Bleies mittelst Schwefelwasserstoff zeigten sich nach dem Einengen des Filtrates farblose Krystalle von obiger Form. Sie sind im kalten Wasser schwer, in heissem viel leichter löslich.

Bei 100° getrocknet und analysirt, entsprach die Substanz folgender Zusammensetzung:

	$C_8H_6O_6$	Gefunden	
C	48·48	48·22	48·37
H	3·03	3·07	3.23

Die lufttrockenen Krystalle wurden bei 100° opak und verloren 1 Mol. Wasser.

	Berechnet	Gefunden	
H_2O	8·33	8.28	8·24

Über 100° erhitzt bleibt die Substanz anfangs unverändert, bis sie bei 250° C. unter Zersetzung schmilzt.

Neutrales Barytsalz, aus der freien Säure durch Kochen ihrer wässerigen Lösung mit frisch gefälltem kohlensauren Baryt dargestellt, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich.

Eine heiss gesättigte Lösung scheidet nach dem Erkalten fast alles darin gelöste Salz in Form von weissen Nadeln aus, die 4 Mol. Wasser enthalten, von denen $1^1/_2$ Mol. bei 100°, der Rest bei 160° entweicht.

Die lufttr. Substanz gab bei obigen Temperaturen getrocknet:

	$C_8H_4BaO_6+4H_2O$	Gefunden
$1^1/_2 H_2O$	6·66	6·34
$4H_2O$	17·77	17·60

Die bei 160° getrocknete Substanz liefert bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C.......	28·83	28·58
H.......	1·20	1·43
Ba......	41·14	40·88

Basisches Barytsalz. Die concentrirte wässerige Lösung des neutralen Salzes gibt mit Ätzbaryt gekocht einen weissen Niederschlag, der unter dem Mikroskope kleine prismatische Krystalle erkennen lässt.

Das Salz ist schwer rein zu erhalten, bei 160° getrocknet entspricht es am nächsten der Formel $C_8H_2Ba_2O_6+H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
Ba.......	56·38	55·99

Das saure Barytsalz bildet sich beim Kochen von kohlensaurem Baryt mit einem bedeutenden Überschuss an freier Säure. Die noch heiss filtrirte Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten durch Äther von der freien Säure befreit und zur Krystallisation eingedampft. Nach längerem Stehen der concentrirten Lösung war die ganze Flüssigkeit mit langen, seidenglänzenden, haarfeinen Krystallen durchsetzt. Dasselbe Salz bildet sich aus einer concentrirten Lösung der freien Säure durch Zusatz von Chlorbaryum.

Die lufttrockenen Krystalle enthalten $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser die unter starkem Aufblähen der Substanz bei 180° entweichen:

	$C_8H_5O_6Ba/_2+3^1/_2H_2O$	Gefunden
$3^1/_2H_2O$	19·17	19·52

Die bei 180° getrocknete Substanz gab:

	Berechnet	Gefunden	
C.....	36·16	36·05	35·90
H.....	1·88	2·11	2·04
Ba....	25·80	25·72	26·22

Neutrales Kalisalz, durch Neutralisiren der freien Säure mit kohlensaurem Kali erhalten, ist in Wasser sehr leicht löslich und zeigt beim freiwilligen Verdunsten an der Luft, sowie im Vacuum über Schwefelsäure nur eine braun gefärbte Efflorescenz. Erst durch Fällung der concentrirten Lösung mit starkem Alkohol kann das Salz in einer zur Analyse geeigneten Form erhalten werden. So dargestellt erhält man eine weisse, pulverige Masse, die unter dem Mikroskope kaum krystallinisch erscheint.

Die lufttrockene Substanz gab:

	$C_8H_4O_6K_2$	Gefunden
K.......	28·74	28·60

Kupfersalz scheidet sich aus dem neutralen Ammonsalz der freien Säure auf Zugabe einer Kupfervitriollösung als krystal-

linischer Niederschlag aus. — Das lufttrockene Salz verliert bei 100° 8·57 Pct. Wasser, aus der Formel $C_8H_4O_6Cu+3^1/_2H_2O$ berechnen sich für $1^1/_2H_2O$ 8·37.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab:

	$C_8H_4O_6Cu+2H_2O$	Gefunden
C.......	32·50	32·55
H.......	2·71	2·85
Cu......	21·45	21·31

Bleisalz wie das Kupfersalz durch Fällung mit essigsaurem Blei dargestellt.

Die lufttrockene Substanz enthält $1^1/_2$ Mol. Wasser, die bei 100° entweichen.

	$C_8H_4O_6Pb+1^1/_2H_2O$	Gefunden
$1^1/_2H_2O$....	6.27	5·90

Die getrocknete Substanz gab:

	Berechnet $C_8H_4O_6Pb$	Gefunden
Pb.......	51·36	51·70

Ammonsalz, durch Neutralisation der freien Säure mit Ammon erhalten, stellt concentrisch gruppirte Nadeln dar, die in Wasser leicht löslich sind.

Erhitzt man die lufttrockene Säure mit der vierfachen Menge englischer Schwefelsäure unter langsamer Steigerung der Temperatur, so tritt erst bei 130° eine sichtbare Reaktion ein. Die Substanz löst sich hiebei unter Entwicklung von Kohlensäure und schwefliger Säure zu einer braunrothen Flüssigkeit auf, die nach dem Hinzubringen von Wasser ein dunkelgrünes Pulver abscheidet. Dasselbe wurde nach dem Verfahren, wie es beim Anthrachryson von L. Barth und C. Senhofer [1] angegeben ist, gereinigt. Lufttrocken analysirt entsprach es der Formel $C_{14}H_8O_6+2H_2O$.. Das Krystallwasser entweicht bei 150—160°.

Berechnet	Gefunden
11·69	11·85

[1] Ann. d. Chm. u. Pharm. CLXIV. pag. 109.

Die getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung:

	Berechnet	Gefunden
C	61·76	61·73
H	2·94	3·04

Die Substanz hat demnach die Zusammensetzung eines Tetraoxyanthrachinons.

Farbe, Krystallform, Löslichkeit und Krystallwassergehalt sprechen dafür, dass die Substanz Antrachryson ist, was mit der Bildungsweise nicht im Widerspruche steht.

Die beschriebene Säure unterscheidet sich von der Resorcindicarbonsäure Tiemann's und Lewi's[1] durch den höhern Schmelzpunkt und die geringe Löslichkeit im Wasser von der α-Resodicarbonsäure durch bessere Löslichkeit, Krystallwassergehalt und durch die Eisenreaktion, vorzüglich aber durch das Verhalten beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure. Wir bezeichnen die Säure als β-Resodicarbonsäure.

Die Methode der Einführung von Carboxylgruppen durch kohlensaures Ammon ist nur insofern als eine neue zu bezeichnen als im kohlensauren Ammon kein fixes Alkali vorliegt, denn schon Drechsel[2] hat durch Einwirkung von doppelt kohlensaurem Kali auf Phenol Salicylsäure erzeugt. Es scheint, dass gerade beim eigentlichen Phenol diese Reaktion am ungünstigsten verläuft, wie auch die Einwirkung von kohlensaurem Ammon auf Phenol dargethan hat, wobei nur Spuren von Salicylsäure nachgewiesen werden konnten, während zweiatomige Phenole auch durch doppelt kohlensaures Kali mit besserer Ausbeute in Carbonsäuren übergeführt werden können. Eine diessbezügliche Untersuchung ist im hiesigen Laboratorium im Gange. Wir hoffen in kurzer Zeit über die Bildung von Carbonsäuren aus Orcin und Pyrogallussäure berichten zu können und gedenken die Verwerthbarkeit der Reaction auch bei anderen Körpern zu prüfen.

---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10. Jahrg. pag. 2212.
[2] Zeitschr. f. Ch. 1865. S. 580.

Über die Löslichkeitsverhältnisse eines Gemisches von NaCl und KCl zwischen den Temperaturen 0° und 100° C.

(Aus dem physikalischen Laboratorium der Universität Innsbruck.)

Von **Julius Schönach.**

(Mit 1 Tafel.)

C. v. Hauer [1] ist durch seine Untersuchungen über die Löslichkeitsverhältnisse isomorpher Salze und ihrer Gemische zu dem Resultate gelangt, dass von zwei isomorphen Salzen das schwerer lösliche durch das leichter lösliche um so vollständiger verdrängt wird, je grösser der Unterschied ihrer Löslichkeit ist.

In seinen beiden Abhandlungen, sowie in den sie berichtigenden und ergänzenden Arbeiten von Fr. Rüdorff [2] und andern Forschern auf diesem Gebiete werden zwar Salzgemische der verschiedenartigsten Combinationen in Untersuchung gezogen, aber nur für eine oder sehr wenige Temperaturen, während gerade die durch eine allmälige Änderung der Temperatur bewirkte stetige Änderung der Löslichkeit eine solche Gesetzmässigkeit in auffallender Weise zum Ausdruck bringen müsste.

Findet nämlich wirklich ein Verdrängen im bezeichneten Sinne statt, so muss bei einem Salzgemisch aus zwei ungleich löslichen, isomorphen Salzen die Divergenz ihrer Löslichkeits-Curven eine um so bedeutendere Vergrösserung auf Kosten des schwerer löslichen und zu Gunsten des leichter löslichen Salzes erfahren, je mehr sie eben in ihrer Löslichkeit differiren. Die Controlle dieses Verhaltens ist der Zweck der vorliegenden Untersuchung.

---

[1] Wien, Sitzungsber. Bd. LIII, S. 221 und Journ. für prakt. Chemie, Bd. 98, S. 137, Bd. 103, S. 144.

[2] Pogg. Ann. Bd. CXLVIII, S. 456 bis 475 und 555 bis 579.

34 *

Ich habe hiezu die beiden isomorphen Salze NaCl und KCl gewählt, von deren Gemisch sich nach Angabe Rüdorff's stets eine gesättigte und zwar hinsichtlich ihrer Zusammensetzung von dem Mengenverhältnisse der einzelnen Salze unabhängige Lösung herstellen lässt, wenn diese nur im Überschusse vorhanden sind. Zum Zwecke vollständiger Sättigung wurden die fein gepulverten Salze in einer zu ihrer Lösung bei weitem unzureichenden Menge Wasser durch längere Zeit kochend erhalten und die Lösung hierauf unter beständigem Umrühren bis zur Versuchstemperatur erkaltet. Zur Verhütung einer Übersättigung wurden derselben noch überdies während des Abkühlens kleinere Quantitäten beider Salze zugesetzt. Die Versuche bei 0° wurden in Schnee, die für die übrigen Temperaturen in einem geeigneten Wasserbade ausgeführt, dessen Temperatur während der Versuchsdauer auf $^1/_{10}$ Grad C. constant erhalten werden konnte. Die Lösung befand sich hiebei in einem grossen Reagensglas von circa 60 CC. Inhalt, oben verschlossen von einem Kautschukpfropf mit zwei Bohrungen; durch eine derselben ging der gläserne Rührer, während die andere zur Einführung einer eigens hiezu geformten Pipette beim Probenehmen diente. Die Dauer eines Versuches betrug zwischen zwei und drei Stunden, während welcher Zeit die Lösung mittelst des Rührers in beständiger Bewegung erhalten wurde. Ich habe mich durch Controllsversuche zu wiederholtenmalen überzeugt, dass dieselbe innerhalb dieses Zeitraumes nicht bloss die Temperatur ihrer Umgebung sicher annahm, sondern auch hinsichtlich ihrer Zusammensetzung den dieser Temperatur entsprechenden Grenzzustand wirklich erreichte. Vor dem Probenehmen wurde die Lösung der Klärung überlassen, und schliesslich durch Hineinwerfen kleiner Krystalle von beiden Salzen gegen eine allfällige Übersättigung gesichert. Diese Massregel erscheint mit Rücksicht auf die vorhandenen, ungelösten Mengen der beiden Salze überflüssig; sie wurde aber dennoch in Ausführung gebracht, um auch dem Einwurfe zu begegnen, dass beim Abkühlen der heissen Lösung die vorhandenen Salzkrystalle an ihrer Oberfläche nur mit Einem der Salze überkrystallisirt sein könnten. Endlich wurde die Pipette vor ihrem Einbringen in die Lösung auf die Temperatur derselben vorgewärmt, das zur Bestimmung erforderliche Quantum so rasch als möglich in den

tarirten, mit Deckel versehenen Platintiegel übergeführt, gewogen und eingedampft, und der durch Glühen vom mechanisch eingeschlossenen Krystallwasser befreite Rückstand neuerdings gewogen.

Nach dieser Methode wurden für die Löslichkeit des Gemisches (NaK)Cl die in der folgenden Tabelle aufgeführten Werthe erhalten, berechnet nach Procenten auf Hundert, d. h. die numerischen Angaben in der mit L überschriebenen Colonne bezeichnen die Anzahl Gewichtstheile an gelöstem, wasserfreien (NaK)Cl auf 100 Theile Wasser. Aus diesen Beobachtungen wurde nach der Methode der kleinsten Quadratsumme die Interpolationsgleichung berechnet:

$$L = 39{\cdot}7468 + 0{\cdot}23654\, t$$

worin L die Löslichkeit nach Procenten auf Hundert, und t die Temperatur bezeichnet.

Temperatur t	Löslichkeit L des (NaK)Cl		Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung
	beobachtet	berechnet	
0·0	39·757	39·747	+0·010
4·9	40·909	40·906	+0·003
7·9	40·983	41·614	—0·631
9·0	42·053	41·875	+0·178
10·9	41·968	42·325	—0·357
12·4	42·788	42·680	+0·108
13·6	43·700	42·963	+0·737
21·9	44·579	44·927	—0·348
22·5	45·290	45·069	+0·221
24·5	45·256	45·542	—0·286
29·1	47·247	46·630	+0·617
29·5	46·836	46·725	+0·111
36·1	48·682	48·286	+0·396
38·7	48·681	48·901	—0·220
44·6	50·337	50·296	+0·041
54·5	52·679	52·638	+0·041
64·6	54·842	55·027	—0·285
69·8	56·267	56·257	+0·010
74·7	56·939	57·416	—0·477
84·6	59·889	59·758	+0·131
97·8	62·978	62·880	+0·098
98·2	62·883	62·975	—0·092

Von anderen Experimentatoren liegen über die Werthe von L nur drei vereinzelte Angaben vor, die mit den nach obiger Formel berechneten annähernd harmoniren.[1]

In analoger Weise wurden Löslichkeitsbestimmungen für die einzelnen Salze NaCl und KCl ausgeführt, deren Ergebniss innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler mit den Angaben harmonirt, die sich aus den von A. E. Nordenskjöld[2] aufgestellten, logarithmischen Gleichungen berechnen. Diese lauten

für NaCl:

$$\log l = 1\cdot5516 + 0\cdot000105\, t + 0\cdot00000319\, t^2$$

für KCl:

$$\log l' = 1\cdot4655 + 0\cdot00379\, t - 0\cdot000009\, t^2$$

Hierin bezeichnen l und l' die Anzahl Gewichtstheile an gelöstem, wasserfreien NaCl und KCl in 100 Theilen Wasser, t die Temperatur. Die zugehörigen Curven finden sich in der beiliegenden Tafel (Figur I) verzeichnet.

Wie aus den gefundenen Werthen für die Löslichkeit des Salzgemisches ersichtlich ist, entspricht dieselbe keineswegs der Summe der Löslichkeiten der einzelnen Salze, sondern bleibt weit hinter derselben zurück. So ist beispielsweise:

Bei der Temperatur	L	$l+l'$	$(l+l')-L$
0	39·76	64·82	25·06
50	51·57	79·61	28·04
100	63·40	96·08	32·68

Bei Gegenwart beider Salze erscheint somit das Lösungsvermögen des Wassers nicht bloss vermindert, sondern es nimmt

[1] Fr. Rüdorff fand die Löslichkeit seines (NaK)Cl-Gemisches bei 18·8° gleich 45·6; nach obiger Interpolationsgleichung berechnet sich dieselbe zu 44·1937. D. Page und A. D. Keightley (Chem. Soc. J. [2] 10, 566) fanden bei 15·6° $L = 44\cdot57$; die Rechnung ergibt für $t = 15\cdot6$ $L = 43\cdot43$. Nach v. Hauer ist für $t = 13-16°$ $L = 42\cdot967$; die Rechnung ergibt $L = 43\cdot176$ für $t = 14\cdot5$.

[2] A. E. Nordenskjöld. Pogg. Ann. Bd. CXXXVI, S. 315.

auch mit der Temperatur in einem geringeren Grade zu, als es die Löslichkeit der einzelnen Salze erfordern würde.

Um die Zusammensetzung des Gemisches bei den verschiedenen Temperaturen zu ermitteln, wurde dasselbe durch Titriren mittelst Silberlösung auf seinen Chlorgehalt geprüft, und aus diesem die vorhandenen Mengen an NaCl und KCl berechnet. Die in der folgenden Zusammenstellung unter *K* aufgeführten Zahlenwerthe bezeichnen die Gewichtstheile KCl, welche bei einer gewissen Temperatur in der entsprechenden Menge *L* an gelöstem (NaK)Cl enthalten sind; das zugehörige Quantum *N* an NaCl ist somit gleich der Differenz *L*—*K*. Die aus diesen Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadratsumme berechneten Interpolationsgleichungen lauten

für KCl:

$$K = 11{\cdot}7736 + 0{\cdot}15132\, t + 0{\cdot}00115934\, t^2$$

für NaCl:

$$N = 27{\cdot}9732 + 0{\cdot}08522\, t - 0{\cdot}00115934\, t^2$$

Hierin bezeichnen *K* und *N* die Gewichtstheile KCl und NaCl, welche in $L = 39{\cdot}7468 + 0{\cdot}23654\, t$ Gewichtstheilen des Gemisches (NaK)Cl bei der Temperatur *t* enthalten sind.

t	*K*		Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung	*N* (berechnet)
	beobachtet	berechnet		
0·0	11·794	11·774	+0·020	27·973
2·0	12·131	12·081	+0·050	28·139
9·0	13·409	13·229	+0·180	28·646
10·3	13·545	13·455	+0·090	28·728
12·4	15·008	13·828	+1·180	28·852
13·6	13·400	14·046	—0·646	28·917
17·6	13·325	14·836	—1·511	29·074
21·9	16·171	15·643	+0·528	29·284
23·5	15·182	15·970	—0·788	29·335
29·1	17·357	17·159	+0·198	29·471
36·1	18·731	18·747	—0·016	29·539
44·6	20·693	20·828	—0·135	29·468
54·5	22·238	23·464	—1·226	29·174
64·6	26·658	26·387	+0·271	28·640
69·8	27·870	27·984	+0·114	28·273
74·7	30 506	29·546	+0·960	27·870
84·6	31·909	32·873	—0 964	26·885
98·4	37·774	37·889	—0·115	25·133

Ähnliche Resultate erhielten Fr. Rüdorff und D. Page & A. D. Keightley.[1]

Wie aus den Werthen für K und N, die M. E. Diacon[2] als conjugirte Löslichkeit bezeichnet (im Gegensatze zur normalen, d. h. derjenigen, wie sie den einzelnen Salzen für sich zukommt) ersichtlich ist, gehören NaCl und KCl zur Gruppe derjenigen Salze, welche in ihrer gemeinschaftlichen Lösung in Wasser beide eine Verminderung der Löslichkeit zeigen. Dieses Resultat steht somit im Einklange mit dem Ergebnisse der Versuche von J. B. Karsten,[3] dagegen im Widerspruche mit einer Angabe von H. Kopp,[4] der zufolge bei Salzen mit gleicher Säure und verschiedenen Basen das Salz mit der stärksten Base seine ursprüngliche Löslichkeit behalten, als ob das andere Salz nicht zugegen wäre, das zweite Salz sich aber nach sehr veränderlichen Verhältnissen lösen sollte. Die Verminderung ist jedoch keineswegs eine relative, die beide Salze im gleichen Grade trifft; wären dieselben nämlich im Gemische nach dem Verhältnisse ihrer normalen Löslichkeit vertheilt, d. h. würde das Wasser für beide Salze im gleichen Maasse an Lösungsfähigkeit einbüssen, so würden sich für deren conjugirte Löslichkeit Werthe berechnen, die bei NaCl unterhalb der wirklich gefundenen, bei KCl hingegen oberhalb derselben liegen, und die in beiliegender Tafel (Figur I) durch die Curven *nn* und *kk* repräsentirt sind. Das schwerer lösliche NaCl erleidet somit eine relativ viel geringere Verminderung seiner Löslichkeit, als das leichter lösliche KCl, dessen Löslichkeitscurve der Abscissenaxe weit näher gerückt erscheint.

Da für die Temperatur $t = 25{\cdot}519$ die beiden Salze KCl und NaCl gleiche normale Löslichkeit besitzen ($l = l' = 36{\cdot}01$),

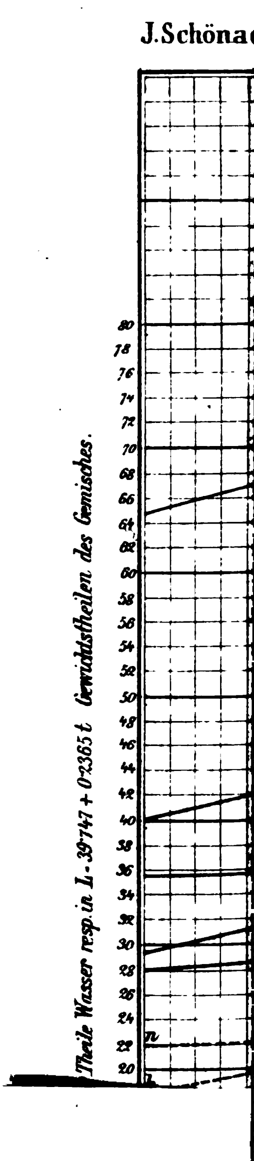
---

[1] Fr. Rüdorff findet für $t = 18{\cdot}8$, $L = 45{\cdot}6$, $N = 29{\cdot}9$, $K = 15{\cdot}7$; bezogen auf $L = 44{\cdot}194$, wie es die Interpolationsgleichung für diese Temperatur ergibt, wäre $N = 28{\cdot}978$, $K = 15{\cdot}216$. Aus obiger Formel berechnet sich $N = 29{\cdot}166$, $K = 15{\cdot}028$. Nach D. Page und A. D. Keightley in der früher citirten Abhandlung ist für $t = 15{\cdot}6$, $L = 44{\cdot}57$, $N = 30{\cdot}65$, $K = 13{\cdot}92$ oder bezogen auf $L = 43{\cdot}43$, $N = 29{\cdot}87$, $K = 13{\cdot}56$; die Rechnung ergibt $N = 29{\cdot}01$, $K = 14{\cdot}42$.

[2] Diacon: Mémoires de l'Académie des sciences et lettres de Montpellier, section des sciences; t. 5, Ier fasc. 1864, p. 45.

[3] J. B. Karsten, Berl. Acad. Ber. 1841.

[4] H. Kopp, Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. 34, S. 260.


J.Schöna
80
78
76
74
72
70
68
66
64
62
60
58
56
54
52
50
48
46
44
42
40
38
36
34
32
30
28
26
24
22
20
n
Theile Wasser resp. in L - 39·747 + 0·2365 t Gewichtstheilen des Gemisches.

und erstere beständig zunimmt, während letztere nahezu constant bleibt, so ist nach der von C. v. Hauer aufgestellten Gesetzmässigkeit zu erwarten, dass von dieser Temperatur aufwärts im Gemische ein successives, und zwar beständig zunehmendes Deplaciren des schwerer löslichen NaCl durch das leichter lösliche KCl stattfindet. In der That bestätigen die Beobachtungen im vorliegenden Falle ein solches Verhalten: Die conjugirte Löslichkeit des NaCl nimmt zwar über die kritische Temperatur hinaus noch weiter zu, wenn auch nur sehr Weniges, erreicht aber schon bei $t = 36·755$ ihr Maximum ($N = 29·5393$) und nimmt von da an beständig ab, um bei $t = 70·539$ mit der des KCl gleich werthig zu werden ($N = K = 28·566$); die conjugirte Löslichkeit des KCl erfährt hiebei eine entsprechende Zunahme.

Die Löslichkeitscurven beider Salze erscheinen somit nicht blos der Abscissenaxe näher gerückt, sondern nehmen auch einen anderen Verlauf, und zwar im Sinne der von C. v. Hauer ausgesprochenen Regel.

Die zum Zwecke besserer Veranschaulichung entworfenen Curven $N'N'$ und $K'K'$ (Figur II) sind unter der Annahme construirt, dass die Vertheilung der Salze im Gemische nach dem Verhältnisse ihrer normalen Löslichkeit erfolgt, dass also eine solche Änderung der Gestalt nicht eintritt, sondern nur ein Näherrücken an die Abscissenaxe, und zwar letzteres nach Massgabe der Ordinaten, welche der Abscisse (Temperatur) $t = 25·519$ entsprechen. Ihre Divergenz mit den experimentell ermittelten Curven NN und KK der conjugirten Löslichkeit lässt das vorerwähnte Verdrängen und Ersetzen des schwerer löslichen NaCl durch das leichter lösliche KCl deutlich erkennen.

In analoger Weise sollte unterhalb der Temperatur $t = 25·519$ das nun schwerer lösliche KCl durch das leichter lösliche NaCl deplacirt werden; doch scheint der geringe Unterschied der normalen Löslichkeit innerhalb des beobachteten Temperaturintervalls keinen merklichen Einfluss auf die conjugirte Löslichkeit zu üben.

Das Ergebniss der vorstehenden Untersuchung lässt sich somit in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Werden die beiden isomorphen Salze NaCl und KCl gleichzeitig in Wasser gelöst, so dass eine für beide Salze

gesättigte Lösung entsteht, so erleidet jedes derselbe eine Verminderung seiner Löslichkeit, und zwar das leichter lösliche KCl in einem höheren Grade als das schwerer lösliche NaCl. Die Löslichkeit des Gemisches entspricht daher auch nicht der Summe der Löslichkeiten der einzelnen Salze, sondern bleibt hinter derselben zurück, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur der Lösung ist.

2. Die Vertheilung der einzelnen Salze im Gemische erfolgt nicht im Verhältnisse ihrer normalen Löslichkeit, sondern es tritt ein Verdrängen und Ersetzen des schwerer löslichen Salzes durch das leichter lösliche ein in dem Grade, als ihre Löslichkeit differirt; ein einfacher mathematischer Zusammenhang lässt sich jedoch hiebei nicht erkennen.

Obgleich nun diese Resultate das bereits mehrmals erwähnte Gesetz von Hauer bestätigen, so kann dieses doch nicht, selbst unter Annahme gewisser beschränkender Bedingungen, eine allgemeine Giltigkeit für sich in Anspruch nehmen. Wie nämlich aus den von Fr. Rüdorff mitgetheilten Versuchen hervorgeht, zerfallen die Salzgemische mit einer Base und einer Säure in Bezug auf die Bildung einer gesättigten Lösung in zwei Gruppen.

Werden die Salze der ersten Gruppe in überschüssiger Menge unter Erwärmen in Wasser gelöst, so dass beim Abkühlen sich von beiden Salzen etwas ausscheidet, so entsteht eine Lösung, in welcher die drei Bestandtheile — zwei Salze und Wasser — sich gleichsam im stabilen Gleichgewichte befinden, das durch Hinzufügen des einen der beiden Salze nicht gestört wird. Verfährt man mit den Salzgemischen der anderen Gruppe in derselben Weise, so erhält man Lösungen, in denen unter den Bestandtheilen gleichsam ein labiles Gleichgewicht existirt; ein Zusatz des einen oder des anderen Salzes bringt in einer solchen Lösung eine merkliche Veränderung hervor.[1] Das von mir untersuchte Salzgemisch aus NaCl und KCl gehört der ersten Gruppe an, und es findet in demselben wirklich ein Verdrängen und Ersetzen des schwerer löslichen Salzes durch das leichter lösliche statt; ob sich aber diese Regel für alle hieher gehörigen Combinationen bewahrheitet, muss noch einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben. Dass dies aber, wenigstens im Allgemeinen, nicht der

[1] Rüdorff, Pogg. Ann. Bd. CXLVIII, S. 474.

Fall ist bei Gemischen der zweiten Classe, hat Fr. Rüdorff ausdrücklich betont und durch Beispiele erwiesen; für diese scheint eben die Art und Weise des Verdrängens nicht so sehr bedingt zu sein durch die Verschiedenheit der Löslichkeit, sondern vielmehr durch das relative Mengenverhältniss der Bestandtheile. Auch ist nach seiner Beobachtung das Verdrängen des einen Salzes durch das andere nicht bloss auf die Kategorie der isomorphen Salze beschränkt, sondern findet auch bei solchen statt, welche in ihren chemischen Eigenschaften erheblich verschieden, namentlich nicht isomorph sind.

Auf die Unrichtigkeit der Annahme, dass ein Krystall, in die gesättigte Lösung eines isomorphen Salzes gebracht, unmittelbar fortwachsen könne, ohne früher von der Flüssigkeit angeätzt zu werden, hat schon L. Pfaundler [1] hingewiesen unter Berufung auf seine eigenen, diesbezüglichen Versuche. Hiemit fällt auch die hierauf basirte Folgerung, dass die Gegenwart eines Salzes in einer Flüssigkeit dieser das Vermögen von einem anderen noch etwas aufzulösen, in manchen Fällen gänzlich benehmen könne.

Wir sind also auf Grund aller bisherigen Beobachtungen wohl berechtigt, mit C. v. Hauer anzunehmen, dass isomorphe (und nicht isomorphe) Verbindungen, bei welchen eine Wechselzersetzung nicht stattfinden kann, sich in den Lösungen in irgend einem Verhältnisse „gewissermassen ersetzen," doch sind die hiebei giltigen gesetzlichen Beziehungen vorzugsweise bedingt von der Wahl der Salze, aus denen das Gemisch combinirt ist.

Die Erklärung aller hier zu Tage tretenden Erscheinungen dürfte wohl auf dem schon von L. Pfaundler angedeuteten und von L. Dossios [2] in seiner Theorie der Lösungen betretenen Wege in analogen Molecularprocessen zu suchen sein, wie solche der partiellen und reciproken Reaction, der Massenwirkung und anderen ähnlichen chemischen Vorgängen zu Grunde liegen — doch bedarf es hiezu vor Allem eines reicheren Materiales an gewonnenen Resultaten, als es die Literatur gegenwärtig zu bieten vermag.

---

[1] L. Pfaundler, Wien. Sitz. Ber. Bd. LXXII, Dec. Heft.

[2] L. Dossios, Vierteljahresschr. d. Zürcherischen naturforschenden Gesellschaft, 13.

Zur Constitution des Cinchonins und Cinchonidins.

Von **Zd. H. Skraup.**

(Mit 2 Holzschnitten.)

(Aus dem Laboratorium des Prof. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1879.)

Die vor etwa einem Jahre mitgetheilten Ergebnisse der Untersuchungen[1] über die Zusammensetzung der genannten Chinaalkaloide, sowie über deren durch Einwirkung von Kaliumpermanganat entstehenden Spaltungsproducte liessen sich mit den Untersuchungen anderer Forscher nicht in glatten Zusammenhang bringen. Im Gegentheil mussten, die Richtigkeit jener vorausgesetzt, nicht nur die Interpretationen die frühere Arbeiten erfuhren, sondern auch einige experimentelle Angaben, meinerseits einigen Zweifel erfahren.

So liess Zorn's[2] Annahme, in den vier genauer gekannten Chinabasen sei je ein Sauerstoffatom als Hydroxyl gebunden, eine Erklärung der so glatten Abspaltung von Ameisensäure aus dem Cinchonin, dem Cinchonidin, und wie ich in neuester Zeit nachwies[3] aus dem Chinin nicht zu. Andererseits waren es die von H. Weidel[4] aus dem Cinchonin und seinem Isomeren dargestellten Säuren, die sowohl in dem Zusammenhang wie ihn Weidel in seiner interessanten Abhandlung für sie aufgestellt hatte, als auch zum Theil in ihrer Formulirung meinen früheren Beobachtungen widersprachen.

Nach Weidel ist das erste Oxydationsproduct des Cinchonins saurer Natur die Cinchoninsäure $C_{20}H_{14}N_2O_4$, die durch weiteren Zerfall nach der Gleichung:

---

[1] Diese Akademie-Berichte, 2. Abth., Juliheft 1878.

[2] J. f. prakt. Ch. (2) 8, 279.

[3] Diese Akademie-Berichte, Juliheft 1879.

[4] Diese Akad. Ber., 2. Abth., Aprilheft 1874 und 1875.

$$\underbrace{C_{20}H_{14}N_2O_4}_{\text{Cinchoninsäure}} + NO_2H + 5\,NO_3H = \underbrace{C_{11}H_8N_2O_6}_{\text{Cinchomeronsäure}} + \underbrace{C_9H_6N_2O_4}_{\text{Chinolsäure}} + 3\,H_2O + 4\,NO_2$$

zwei neue Säuren, die Cinchomeronsäure und Chinolsäure von je 11, respective 9 Kohlenstoffatomen liefert, wobei sich die Bildung von Kohlensäure und Oxalsäure nicht nachweisen lässt, die Reaction also in denkbar glattester Weise verläuft.

Nun hatte ich constatirt, dass die sogenannte Carboxycinchoninsäure von Caventou und Willm,[1] deren Identität mit der Cinchoninsäure schon von Weidel vermuthet wurde und wie von mir später dargelegt wird, wirklich ausser Zweifel steht, erst aus dem Cinchotenin $C_{18}H_{20}N_2O_3$ also aus einem noch kohlenstoffärmeren Körper als das Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$ entstehe.

Damit waren nun zwei Möglichkeiten gegeben: die Cinchoninsäure besitzt wirklich die ihr von Weidel zugeschriebene Moleculargrösse und zerfällt in der oben angeführten Art, muss dann aber ein durch Kohlenstofffixirung entstandenes Derivat des Cinchonins sein und ihr Studium ist dann für die Constitution ihrer Muttersubstanz erst in zweiter Linie von Belang, — oder es kommt ihr die halbirte Formel zu, sie ist ein Spaltungsproduct, und in diesem Falle war nach der Umwandlung des anderen Cinchoninrestes zu forschen.

Dann war aber auch die Bildung der Chinol- und Cinchomeronsäure, sowie wahrscheinlich auch deren Zusammensetzung, aus der Cinchoninsäure in anderer Art anzunehmen wie bisher.

Mir schien von vorneherein die zweite Annahme wahrscheinlicher und dies war auch zum grössten Theile der Grund der mich schon vor einiger Zeit dahin führte[2] die Cinchomeronsäure als Pyridindicarbonsäure anzusprechen, eine Erklärung, die durch die kürzlich erschienene Arbeit von H. Weidel und M. v. Schmitt[3] vollkommen bestätigt wurde.

Als Material diente mir vorerst eine etwa 20 Grm. betragende Menge der sogenannten Carboxycinchoninsäure, wie ich sie theils neben dem Cinchotenin, theils aus den nichtkrystallisirbaren

---

[1] Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 247.
[2] Berl. Ber. f. 1879. 230.
[3] Berl. Ber. f. 1879, 1146.

Laugen desselben mit Chamäleonlösung erhalten hatte. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser vermittelst frisch geglühter Thierkohle konnte sie leicht rein erhalten werden. Die Untersuchung derselben, wie sie weiter unten dargelegt wird, lehrte die vollständige Übereinstimmung mit der Cinchoninsäure Weidel's. Der Wunsch, möglichst einfach grössere Mengen dieser Säure unter Verhältnissen darzustellen, die eine Untersuchung der neben ihr entstehenden Körper ermöglichen, veranlasste die Wiederaufnahme älterer Versuche.

Schon vor mehreren Jahren hatte ich in Verfolgung der von Rochleder und mir begonnenen Untersuchung der Einwirkung von Chromsäure auf Cinchonin gefunden, dass letzteres sich unter den damals eingehaltenen Verhältnissen (1 Mol. Cinchonin, 3 O) zum Theil in schmierige Producte verwandle, aber auch in ziemlich ansehnlicher Menge eine gut krystallisirte Säure liefere. Deren Eigenschaften, insbesondere die, ein unlösliches veilchenblaues Kupfersalz zu bilden, machten ihre Identität mit der Cinchoninsäure so gut wie sicher. Auf Grund der unter den damals beobachteten Bedingungen erhaltenen Ausbeuten lehrten wenige Versuche, bei denen die gebildete Säure als Silber- oder als Kupfersalz gewogen wurde, bald die günstigsten Bedingungen, wie sie in den folgenden Versuchen mit Erfolg in Anwendung kamen, und wie sie mit denen von Königs[1] mitgetheilten sehr nahe übereinstimmen.

Oxydation des Cinchonins mit Chromsäure.

Zur Darstellung der Cinchoninsäure wurden je 50 Grm. Cinchonin des Handels mit 160 Grm. concentrirter Schwefelsäure in etwa 1·5 L. Wasser gelöst, zum Kochen erhitzt, und hierauf vermittelst eines Tropftrichters die wässerige Lösung von 110 Grm. Chromsäure zufliessen gelassen.

Die Entfärbung der Chromsäure beginnt erst in der Kochhitze und auch da erst nach einiger Zeit, wenn schon beträchtlich viel des Oxydationsmittels zugefügt ist, dann aber unter lebhafter Gasentwicklung. Das entweichende Gas enthält wie die Reaction mit Barytwasser zeigt, massenhaft Kohlensäure.

[1] Berl. Ber. f. 1879. 97.

Das Zufliessen der Chromsäurelösung wurde, nachdem die erste Einwirkung vorbei war, derart geregelt, dass die Farbe des Kolbeninhaltes nicht zu stark gelblich war. Nach mehrstündigem Kochen unter Ersatz des verdampfenden Wassers ist fast immer die Flüssigkeit rein grün gefärbt, was sonst mit einigen Tropfen schwefliger Säure leicht erreicht wird. Es mag hervorgehoben werden, dass ein nicht zu grosser Überschuss von Chromsäure nicht merklich schadet. In kleinerem Maassstabe ausgeführte Versuche ergaben mit grösseren Chromsäuremengen dieselbe Ausbeute wie solche, bei denen obige Verhältnisse beobachtet wurden. Dabei war es auch nach lange fortgesetztem Kochen nicht möglich, rein grüne Flüssigkeiten zu erhalten, was von der Eigenthümlichkeit des Hauptproductes der Oxydation, d. i. der Cinchoninsäure herkommt, von kochender Chromsäure kaum angegriffen zu werden. Bei zu wenig Chromsäure war die Ausbeute entsprechend der gewählten Chromsäuremenge kleiner.

Zur Abscheidung der Cinchoninsäure habe ich mich zweier Methoden bedient. Die zweitbeschriebene wurde bei den Vorversuchen in Anwendung gebracht, dann durch die erste unstreitig bequemere ersetzt und erst wieder aufgenommen, als die Natur der neben der Cinchoninsäure entstehenden Substanzen es räthlich erscheinen liess.

I. Die Oxydationsflüssigkeit wird noch warm mit Ammoniak gefällt; es gelingt leicht, den Punkt zu treffen, wo weder Chromsalz noch Chromoxyd in Lösung ist, in letzerem Falle hilft Erwärmen am Wasserbad, wodurch auch der Chromniederschlag leichter filtrirbar wird, eine geringe Menge gelösten Chromhydroxydes schadet übrigens nicht. Die am besten durch Filtriren und systematisches Auswaschen mehrerer Niederschläge mit heissem Wasser erhaltenen Filtrate von schwach gelblicher Farbe werden am Wasserbad etwas concentrirt, wobei sich ein entfernt an Acetamid erinnernder Geruch bemerkbar macht, wie dies auch von Königs constatirt wurde. Die möglichst genau neutralisirte Flüssigkeit (die beim Eindampfen sauer wird) wird nun mit Kupferacetat versetzt und noch einige Zeit erwärmt. Es scheiden sich dann nach kurzer Zeit dunkelveilchenblaue Krystalle des cinchoninsauren Kupfers ab, die mit kaltem

Wasser gewaschen und in heissem Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zersetzt werden. Die vom Schwefelkupfer[1] noch heiss getrennte Flüssigkeit erstarrt bald zu einem Brei von äusserst feinen, biegsamen Nadeln, die, unter Zuhilfenahme von Thierkohle aus Wasser umkrystallisirt, sofort reine Cinchoninsäure liefern. Die Mutterlaugen derselben eingedampft, liefern neue Mengen der Säure, bis auf den letzten Tropfen aber nur diese.

II. Zum Fällen wird anstatt Ammoniak Ätzbaryt[2] gewählt, und zwar derart operirt, dass in kochendes Wasser die nöthige Menge von Ätzbaryt eingetragen und hierauf nach und nach das mit demselben Volumen Wasser verdünnte Oxydationsgemisch zugefügt wird. Es ist unbedingt nöthig, die Fällung kochend und nach und nach vorzunehmen, wenn nicht die folgenden Operationen unnöthig erschwert werden sollen. Auch hier macht sich der oben beschriebene Geruch bemerkbar. Nach dem Absetzen des Niederschlages wird vermittelst eines Hebers abgezogen, mit Wasser, dem etwas Ätzbaryt zugefügt wurde, wieder einige Zeit aufgekocht und letztere Operation noch so oft vorgenommen, bis die Lösung nur geringe Mengen organischer Salze enthält. Eine vollständige Erschöpfung ist bei Verarbeitung irgend wie erheblicher Mengen kaum möglich, wie denn überhaupt der Chromniederschlag die an und für sich in Wasser ziemlich leicht löslichen Barytsalze ausserordentlich hartnäckig zurückhält. Am vortheilhaftesten ist es, durch Dekantation unter jedesmaligem

---

[1] Hier, sowie überhaupt beim Zersetzen organischer Kupfersalze mit Schwefelwasserstoff habe ich sehr häufig beobachtet, dass das Schwefelkupfer sich auch dann nicht vollkommen abschied, wenn das Einleiten unter stetem Kochen vorgenommen wurde. Sehr oft resultirten grünliche Filtrate, die augenscheinlich fein suspendirtes Schwefelkupfer enthielten, die Filter verstopften sich, die Filtrate regenerirten unter Sauerstoffaufnahme wieder Kupfersalz und andere Übelstände mehr. Von allen Mitteln, die ich zur Abhilfe versuchte, hat sich nur eines, dies aber immer bewährt, d. i. der Zusatz von etwas Salzsäure zu der mit Schwefelwasserstoff zu behandelnden Flüssigkeit.

[2] In ganz ähnlicher Weise verfuhr Königs (Berl. Ber. f. 1879. 97). Die von ihm vorgenommene Zersetzung der Barytsalze mit Salzsäure ist nach meinen Erfahrungen nicht vortheilhaft, da die Ausbeute, die Königs übrigens für seine Versuche nicht mittheilte, wesentlich geschmälert wird.

Auskochen zu waschen, jedesmal dann auszupressen, wieder auszukochen und dies systematisch mit mehreren Niederschlägen zu betreiben.

Die so erhaltene Barytsalzlösung ist in der Regel farblos, selten schwach gelb gefärbt, wird jedoch beim Eindampfen ziemlich dunkel. Sie wird noch heiss und in nicht zu concentrirtem Zustand mit wenig überschüssiger Schwefelsäure zersetzt, vom ausgeschiedenen Baryumsulfat dann abfiltrirt, und liefert so eine reichliche Krystallisation von sehr reiner Cinchoninsäure. Die Mutterlauge wird sodann kochend mit so viel kohlensaurem Blei versetzt, bis keine Schwefelsäure mehr in Lösung ist, die filtrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoff entbleit, wodurch sie auch wieder nahezu farblos wird und eingedampft; so kann eine zweite Krystallisation erhalten werden, und aus der immer dicker und tiefer braun werdenden Mutterlauge noch eine dritte und vierte, die aber alle kaum gefärbt sind.

Die Gesammtausbeute an Cinchoninsäure betrug 50·4 Perc. (200 Grm. Cinchonin) die nach der ersten Methode 47·6 Perc., war also etwas kleiner; handelt es sich aber lediglich um die Gewinnung dieser Säure, dann dürfte die ohnehin unbeträchliche Minderausbeute durch das raschere und bequemere Arbeiten mittelst des ersten Verfahrens reichlich aufgewogen werden.[1]

Sonstige Oxydationsproducte des Cinchonins.

Die bei der Oxydation des Cinchonins entweichenden Wasserdämpfe besitzen deutlich saure Reaction und einen eigenthümlichen sauren Geruch. Zum Nachweis der gebildeten flüchtigen Oxydationsproducte wurden 20 Grm. Cinchonin, wie oben beschrieben, oxydirt und die entweichenden Wasserdämpfe vermittelst eines Liebig'schen Kühlers verdichtet, ausserdem nach beendigter Oxydation durch mehrere Stunden im Wasserdampfstrome erhitzt. Es ging ein deutlich sauer reagirendes

[1] Nicht nur, dass beim Fällen mit Ammoniak nur Chromoxyd herausfällt, und desshalb das Auswaschen viel leichter ist, hält auch in diesem Falle das Chromoxyd keine Säure zurück, demnach ein Auskochen oder langwieriges Auswaschen ganz unnöthig wird.

Destillat über, das mit Silbernitrat versetzt, eine krystallinische Ausscheidung lieferte, und in der Flüssigkeit schwammen Flocken eines weissen Körpers, der einen Geruch wie frische Tannenzapfen besass. Die Menge des letzteren war so gering, dass eben nur seine Unlöslichkeit in Kalilauge constatirt werden konnte. Auch die mit Wasserdampf überdestillirte Säure betrug nur sehr wenig, das in Rede stehende Destillat wurde von 0·3 Grm. NaOH neutralisirt, und die eingedampfte Salzmasse hinterliess einen Rückstand, der theilweise in Wasser unlöslich und hauptsächlich anorganischer Natur war.

Die wässerige Lösung enthielt Natriumcarbonat und lieferte mit NO_3H neutralisirt und mit salpetersaurem Silber versetzt, einen weissen durch Gelb und Braun rasch schwarz werdenden Niederschlag, sowie einen Silberspiegel, bestand also zum grössten Theile aus ameisensaurem Natrium.

Jedenfalls hatten diese Versuche klar gelegt, dass diese spurenweise vorkommende feste Substanz nicht das neben der Cinchoninsäure entstehende hauptsächlichste Spaltungsproduct sein kann, dass sie vielmehr secundären Processen entstammt, wenn sie nicht gar Abkömmlinge des Cinchotins ist, dessen Anwesenheit ich bisher noch in jedem Cinchonin des Handels constatiren konnte. Die Bildung der Ameisensäure, respective Kohlensäure wird noch näher erörtert werden.

Dafür konnten in dem Filtrate vom cinchoninsauren Kupfer (S. 4 Z. 1 v. u.) reichliche Mengen organischer Substanz nachgewiesen werden. Die durch Schwefelwasserstoff von Kupfer befreite Lösung wurde nach dem Neutralisiren zur Trockene gedampft, mit Alkohol extrahirt und die braune Lösung nochmals derart vom Ammoniumsulfat möglichst getrennt. Aus der schliesslich mit Essigsäure angesäuerten Flüssigkeit krystallisirten, nachdem nahezu zur Trockene gedampft war, Blätter, die durch Alkohol, in dem sie unlöslich sind, von der braunen Mutterlauge getrennt wurden, und aus Wasser, das sie sehr leicht löst, in prachtvoll ausgebildeten Tafeln anschossen. Die Menge dieser Säure war aber viel zu gering, enthielt auch, wie mit Kupferacetat nachgewiesen werden konnte, noch etwas Cinchoninsäure, so dass ihre Untersuchung aufgegeben werden musste. Ebenso misslangen alle Ver-

suche aus der Mutterlauge ein krystallisirtes oder auch nur unlösliches Salz abzuscheiden.

Bei Versuchen nach dem Oxydiren mit CrO_3, durch Äther etwas auszuschütteln, wurde nur etwas Cinchoninsäure gewonnen.

Wie schon erwähnt wurde, geschah die Verarbeitung der Oxydationsproducte des Cinchonins in Folge des oben erwähnten Umstandes mit Ätzbaryt, um leicht Lösungen zu gewinnen, die nichts wie den gesuchten Körper enthalten.

Nachdem die letzten Reste der Cinchoninsäure aus der oben beschriebenen Mutterlauge auskrystallisirt waren, dunstete sie zu einem bräunlichen, sauerreagirenden Syrup ein, der nach wochenlangem Stehen etwa 75 Grm. wog. Obzwar bei den sehr zahlreichen Versuchen, die Säure oder eines ihrer Salze in befriedigender Form zu erhalten, im Kleinen häufig Krystallansätze beobachtet werden konnten, hatten die Operationen in irgend grösserem Maassstabe stets negativen Erfolg, ausserdem konnten auf allerhand Umwegen noch immer kleine Mengen Cinchoninsäure isolirt werden.

Nur soviel konnte constatirt werden, dass die Mehrzahl der Salze, die alle spielend leicht in Wasser löslich sind, von Alkohol nicht aufgenommen werden und zum Wenigsten im rohen Zustand amorph und äusserst hygroskopisch sind.

Auch mag hervorgehoben werden, dass der an Acetamid erinnernde Geruch sicher von dieser Säure respect. deren Salzen herrührt. Das dürfte wohl doch sicher gestellt sein, dass diese amorphe saure Substanz das neben der Cinchoninsäure gebildete Reactionsproduct ist und ich möchte mir deren weitere Untersuchung, deren Gelingen für die Constitution der Muttersubstanz von Wichtigkeit ist, in jeder Richtung vorbehalten wissen.

Oxydation des Cinchonidins.

Dieselbe wurde genau in der für das Cinchonin beschriebenen Weise durchgeführt, und lieferte auch genau dieselben Producte, wie ja auch schon Weidel[1] gelegentlich kurz mitheilte, dass ihm dieses Alkaloid bei der Oxydation mit Salpeter-

[1] Diese Akad. Ber., II. Abth., 1875, 1.

säure dieselben Säuren lieferte, wie das Cinchonin bei gleicher Behandlung. Es hat sich nur der Unterschied ergeben, dass Cinchonidin von Chromsäure schwieriger angegriffen wird und eine etwas geringere Ausbeute an Cinchoninsäure liefert. Durch die oben beschriebene Behandlung mit Ätzbaryt etc. erhält man auch hier eine unkrystallisirbare Säure, deren Verhalten die grösste Ähnlichkeit mit der aus Cinchonin gewonnenen weist.

Cinchoninsäure.

Die Eigenschaften der auf verschiedene Weise erhaltenen Cinchoninsäure, d. i. *a)* mit Kaliumpermanganat aus Cinchonin, dann mit Chromsäure, *b)* aus Cinchonin, *c)* aus Cinchonidin, sind ganz übereinstimmend und wurden im grossen Ganzen den vorliegenden Angaben Weidel's entsprechend gefunden. Es soll daher nur dasjenige erwähnt werden, was über jene hinausgreift, oder sie richtig stellt. Beim Erhitzen der Cinchoninsäure tritt schon weit unterhalb des Schmelzpunktes schwache Bräunung ein, bei 235—236° erweicht, bei 253—254° (uncorr.) [1] schmilzt sie und erstarrt beim Abkühlen wieder krystallinisch.

Die Säure wurde in beiden von Weidel beschriebenen Modificationen erhalten. Was die Umstände betrifft, unter denen die eine oder die andere sich bildet, wurde gefunden, dass längeres oder kürzeres Kochen der Lösungen, wie Weidel behauptet, durchaus nicht von Einfluss ist. Aus gesättigten wässerigen Lösungen erhält man stets die caffeïnartig krystallisirende, auch in der Kälte, so, wenn eine kalische oder ammoniakalische Säurelösung durch eine stärkere Säure zersetzt wird. Die in derben Prismen oder Tafeln krystallisirende Säure wird wieder aus verdünnten Lösungen bei langsamer Krystallisation gewonnen; bildet sich aber mitunter aus feuchter Säure der ersten Modification und

[1] Diese und alle folgenden Schmelzpunkte gelten nur für möglichst rasches Erhitzen, indem die Substanz erst in das bereits hoch erhitzte Bad gebracht wurde. Bei zu langem Erhitzen sinken alle Schmelzpunkte um 1—2, ja mehr Grade. Der in meiner kurzen Mittheilung (Berl. Ber. 1879, 230) angeführte, etwas abweichende Schmelzpunkt ist dadurch erklärt, dass ich mich jetzt stets des Schulze'schen Apparates bediene.

zwar scheint Kälte sowie Gegenwart von Mineralsäuren und Essigsäure dies zu begünstigen.

Beide Abarten enthalten Krystallwasser (Weidel fand die caffeïnartige wasserfrei) verlieren dasselbe leicht und vollständig schon bei 100°, und nicht erst bei 120° wie Weidel angibt, bei welcher Temperatur leichte Zersetzung unter Auftreten eines chinolinartigen Geruches eintritt.

Die Analyse der getrockneten Säure lieferte folgende Werthe:

a) Sogenannte Carboxycinchoninsäure.[1]

1. 0·2257 Gr. gaben 0·5694 Gr. CO_2 und 0·0982 Gr. H_2O.
2. 0·2207 „ „ 0·5624 „ „ „ 0·0829 „ „
3. 0·2475 „ „ 0·6296 „ „ „ 0·0860 „ „
4. 0·3429 „ „ 26·4 Cm. N bei 30° und 745·6 Mm.

b) Aus Cinchonin mit Chromsäure.

5. 0·2546 Gr. gaben 0·6437 Gr. CO_2 und 0·0982 Gr. H_2O.
6. 0·2060 „ „ 0·5232 „ „ „ 0·0739 „ „
7. 0·2733 „ „ 21·5 Cm. N bei 28·8° und 742·3 Mm.

c) Aus Cinchonidin.

8. 0·2373 Gr. gaben 0·5990 Gr. CO_2 und 0·0934 Gr. H_2O.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
C...	68·80	69·49	69·37	—	68·95	69·27	—	68·84
H ..	3·95	4·17	3·86	—	4·27	3·98	—	4·37
N ..	—	—	—	8·18	—	—	8·31	—

	Im Mittel gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_2$
C	69·12	69·36
H	4·10	4·04
N	8·24	8·09

Diese Zahlen bestätigen einerseits die von Weidel ermittelte empirische Zusammensetzung der Cinchoninsäure und setzen andererseits ausser Zweifel, dass die Carboxycinchoninsäure mit jener identisch ist.

---

[1] Auch in der Folge sollen die aus den drei genannten Säuren erhaltenen Verbindungen durch die Buchstaben *a*, *b*, *c* auseinandergehalten werden.

Der Krystallwassergehalt der tafel- oder prismenförmigen Cinchoninsäure ist, conform W e i d e l's Beobachtung, gleich 2 Mol.

a) 0·4153 Grm. lieferten 0·0719 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_2$ $2H_2O$
H_2O....	17·43	17·22

Dagegen kann ich, wie erwähnt, seine Angabe, dass die in feinen Nadeln krystallisirende wasserfrei ist, nicht bestätigen. Auch Proben, die bis acht Tage auf porösen Platten oder auf Filtrirpapier der Luft ausgesetzt blieben, enthielten erhebliche Mengen von Wasser. Da es sich mir hauptsächlich darum handelte, die Möglichkeit, mechanisch anhaltender Feuchtigkeit sicher auszuschliessen, habe ich meist länger an freier Luft getrocknet als eben immer nothwendig gewesen wäre. Die darum zu niedrig erhaltenen Zahlen sind darum für den Krystallinwassergehalt um so beweisender, sprechen aber auch dafür, dass die Säure anfangs ziemlich leicht, später langsamer verwittert.

a)	0·2381	Grm.	lieferten	0·0174	Grm.	H_2O	= 7·36	Perc.	H_2O
a)	0·2541	„	„	0·0209	„	„	= 8·22	„	„
a)	0·2413	„	„	0·0195	„	„	= 8·08	„	„
a)	0·2641	„	„	0·0218	„	„	= 8·25	„	„
b)	0·2963	„	„	0·0225	„	„	= 7·59	„	„
b)	0·2737	„	„	0·0191	„	„	= 6·97	„	„
c)	0·2556	„	„	0·0182	„	„	= 7·10	„	„

Für eine Säure $C_{10}H_7NO_2 + H_2O$ berechnet sich der Wassergehalt mit 9·42 Perc. Obige Zahlen weichen nun von diesem berechneten Werth theilweise so wenig ab, dass die Annahme berechtigt ist, die vollkommen unverwitterte Säure besitzt obige Zusammensetzung.

Von Salzen der Cinchoninsäure habe ich nur die von Weidel schon dargestellten untersucht, um die Identität der Carboxycinchoninsäure, sowie die der aus Cinchonidin erhaltenen Säure, über welche letztere ausser einer kurzen Mittheilung nichts bekannt geworden war, mit der aus dem Cinchonin entstehenden, in jeder Richtung darzuthun.

Silbersalz. Dasselbe ist auch in heissem Wasser so gut wie unlöslich, auch verdünnte Salpetersäure löst es wenig. In

deutlichen Krystallen kann es durch Verdunsten der wässerigen Lösung erhalten werden, 200—300 Cubm. liefern aber nur wenige, äusserst feine Nädelchen. In derselben Form wird es bei langsamem Zutritt von Kohlensäure zu der ammonialkalischen Lösung des Silbersalzes erhalten.

a) 0·1941 Gr. lieferten 0·3025 Gr. CO_2, 0·0396 H_2O und 0·0749 Gr. Ag.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6NO_2Ag$
C	42·53	42·85
H	2·26	2·14
Ag	38·60	38·57

Kupfersalz. Nach der Vorschrift von Weidel dargestellt, hatte es auch die angeführten Eigenschaften. Dasselbe ist in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich, wird auch schon von Essigsäure angegriffen.

a) 1. 0·3032 Gr. lieferten 0·0592 CuO.
c) 2. 0·3939 „ „ 0·0762 „

	Gefunden 1.	Gefunden 2.	Berechnet für $(C_{10}H_6NO_2)_2Cu$
Cu....	15·59	15·45	15·56

Kalksalz. Durch Versetzen der genau mit Ammoniak neutralisirten Säurelösung mit Chlorcalcium fallen nach längerem Stehen gut ausgebildete dicke Prismen oder Tafeln aus, die in der Regel schwach gelb gefärbt sind. Dasselbe wurde in zwei Darstellungen beide Male wasserfrei erhalten, während Weidel in demselben einen Wassergehalt von 6·56 Perc. fand. Die Krystalle, die vermöge ihrer Beschaffenheit sehr leicht von anhängender Feuchtigkeit befreit werden konnten und vollkommen glänzende, unverwitterte Flächen besassen, verloren indess weder bei 120°, der Temperatur, bei der Weidel trocknete, noch bei 160° das Geringste an Gewicht. Beim Erhitzen decrepitiren die Krystalle heftig in Folge einer Spur eingeschlossener Mutterlauge, darum erklären sich auch die etwas zu niedrig erhaltenen Zahlen.

b) 1. 0·3633 Gr. lieferten 0·1224 $CaSO_4$
c) 2. 0·4236 „ „ 0·1433 $CaSO_4$.

	Gefunden 1.	Gefunden 2.	Berechnet für $(C_{10}H_6NO_2)_2Ca$
Ca......	9·98	9·95	10·41

Platinsalz. Die, sowie Weidel angibt erhaltene wasserfreie Verbindung ist in kaltem Wasser schon nicht unbeträchtlich löslich.

b) 1. 0·3872 Gr. lieferten 0·0999 Gr. Pt
c) 2. 0·4057 „ „ 0·1042 „ „

	Gefunden 1.	Gefunden 2.	Berechnet für $(C_{10}H_7NO_2)_2, H_2Cl_6Pt$
Pt....	25·80	25·68	26·02

Um über die zweifelhafte Moleculargrösse der Cinchoninsäure Gewissheit zu erlangen, habe ich aus dem Silbersalz derselben mittelst Jodmethyl den Methyläther darzustellen versucht, in der Hoffnung, dass dieser unzersetzt vergast werden kann, welche Eigenschaft der freien Säure nicht oder nur in sehr beschränktem Maasse zukommt. Wie ich schon früher mitgetheilt habe, konnte ich keine reine Substanz isoliren und die Erfolglosigkeit der späteren Versuche macht eine Beschreibung dieser wohl unnöthig.

Wahrscheinlich liegt der Grund darin, dass der gebildete Methyläther noch Jodmethyl addirt, die Reaction desshalb complicirter ist.

Es gelang aber in anderer Weise Gewissheit zu erlangen.

Weidel hat in seiner oft citirten Abhandlung angeführt, dass die Cinchoninsäure saure Salze liefert, welche jedoch schwierig krystallisiren und rein darzustellen sind, dieselben aber nicht namhaft gemacht.

Die Existenz saurer Salze muss nun für eine Säure durchaus nicht die Verdoppelung ihrer sonst wahrscheinlichen Formel nach sich ziehen, man siehe nur Essigsänre u. a., wohl muss aber die Nichtdarstellbarkeit solcher die Richtigkeit der einfachen, respective halbirten Formel mehr als wahrscheinlich machen.

Zunächst wurde ein saures Silbersalz darzustellen versucht. Bei 100° getrocknete Säure wurde mit titrirter Ammoniaklösung genau zur Hälfte abgesättigt, dann mit etwas überschüssigem

Silbernitrat versetzt; der entstandene Niederschlag im Äussern schon dem neutralen Salz täuschend ähnlich, lieferte nach dem Trocknen über Schwefelsäure:

0·3304 Grm. gaben 0·1269 Grm. Silber.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}NO_4Ag$	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6NO_2Ag$
Ag.....	23·84 Perc.	38·45 Perc.	38·57 Perc.

Unter den genannten Verhältnissen entstand also das neutrale Salz, und die Schwerlöslichkeit der meisten übrigen Neutralsalze liess erwarten, dass auch bei ihnen ähnliche Resultate erhalten werden. So wurde das Kupfersalz zu wiederholten Malen auch aus ziemlich sauren Lösungen bei längerem Stehen abgeschieden.

2 Grm. Säure wurden nun in etwas mehr als 100 Cubm. Wasser in gelinder Wärme gelöst, 50 Cubm. genau mit KOH neutralisirt, und sodann mit andern 50 Cubm. der Säurelösung vermischt. Die etwas eingedampfte Lösung lieferte, über Schwefelsäure gestellt, zuerst zwei Krystallisationen reiner Säure in den höchst charakteristischen Fäden, etwa 0·9 Grm. betragend, die mit etwas Wasser gewaschen, und gut gepresst, dann mit concentrirter H_2SO_4 abgedampft, nicht den geringsten Rückstand hinterliessen. Aus der schliesslich eingetrockneten Lauge konnte mit wenig Wasser das Kalisalz von geringen Mengen freier Säure getrennt und dann bei abermaligem Verdunsten in schönen spitzen, einzeln ausgebildeten Nadeln erhalten werden. Weidel beschreibt das Kalisalz als blumenkohlartige Masse.

Es ist nun kein Grund einzusehen, warum die Cinchoninsäure, falls sie die verdoppelte Formel besässe, nicht ein saures Salz liefern sollte, und damit erscheint ihre Formel mit $C_{10}H_7NO_2$ wohl sichergestellt.

Damit steht auch die Zusammensetzung der bisher nicht dargestellten Verbindungen von Cinchoninsäure mit Mineralsäuren im besten Einklang.

Es wurde Cinchoninsäure im warmen Wasser suspendirt und unter gelindem Erwärmen soviel der betreffenden Säure zugefügt, bis gerade vollständige Lösung erfolgte; die am Wasserbad etwas concentrirten Flüssigkeiten lieferten dann beim Erkalten

die Doppelverbindungen, die ohne mit Wasser in Berührung zu kommen, auf porösen Platten von der Mutterlauge befreit wurden.

Schwefelsäureverbindung. Lange, schwachgelbliche Prismen, bei langsamer Verdunstung auch von beträchtlicher Dicke. Auf einem Trichter mit wenig Wasser gewaschen, zersezten sie sich und hinterlassen Cinchoninsäure, direct in Wasser gebracht, wird letztere besonders beim Erwärmen jedoch wieder gelöst, ebenso in Alkohol, und dann das ursprüngliche Salz wieder abgeschieden.

0·6025 Grm. lieferten 0·3175 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{10}H_7NO_2)_2H_2SO_4$	Gefunden
H_2SO_4	22·07	22·16

Salzsäureverbindung. Der ersten im Äussern und Verhalten sehr ähnlich. Längere Zeit im Wasserbad erhitzt, entweicht die addirte Salzsäure.

0·5461 Grm. lieferten 0·3453 Grm. ClAg.

	Berechnet für $C_{10}H_7NO_2HCl + H_2O$	Gefunden
ClH	16·04	16·08

Salpetersäureverbindung. Bei rascher Krystallisation äusserst feine, strahlig gruppirte Nadeln, bei langsamer, grosse derbe Prismen, mit nahezu centimeterlangen Kanten.

0·3226 Grm. lieferten 35·6 Cm. N bei 25·8° u. 749·6 Mm.

	Berechnet für $C_{10}H_7NO_2HNO_3$	Gefunden
N	11·86	11·85

Auch bei diesen Körpern ist nicht einzusehen, warum, wenn die Cinchoninsäure $C_{20}H_{24}N_2O_4$ wäre, sich direct die nach gewöhnlicher Bezeichnung sauren, und nicht vorerst die neutralen Verbindungen bilden sollten.

Von Königs ist nachgewiesen worden, dass die Cinchoninsäure mit Kalk destillirt, in befriedigender Ausbeute

[1] Siehe zuvor.

Chinolin liefert. Auch ich hatte damals schon gefunden, dass das Kalksalz derselben ein Destillat liefert, das alle Chinolinreactionen zeigt, die Untersuchung aber mit Bekanntwerdung der Arbeit von Königs abgebrochen.

Es kann nun keinem Zweifel mehr unterliegen, dass die Cinchoninsäure Chinolinmonocarbonsäure ist. Über die nähere Lagerung derselben geben die folgenden Versuche einigen Anhaltspunkt.

Oxydation der Cinchoninsäure.

Die von Weidel neben der Cinchoninsäure erhaltenen Säuren erscheinen nun in anderem Lichte. Die Bildung der Chinolsäure $C_9H_4(OH)_2(NO_2)N$ als eines Nitrodioxychinolins aus ersterer bedarf weiter keiner Auseinandersetzung. Die Cinchomeronsäure $C_{11}H_8N_2O_6$ habe ich, wie schon erwähnt, bereits vor einiger Zeit als Pyridindicarbonsäure aufgefasst, zu welchem Resultate vor Kurzem H. Weidel und M. v. Schmidt auch kamen. Die Oxycinchomeronsäure $C_{11}H_8N_2O_8$ konnte nicht gut anders als Oxypyridindicarbonsäure betrachtet werden, da sie nach Weidel durch Oxydation der Dicarbonsäure mittelst Salpetersäure erhalten werden kann, und überdies genau dieselbe stickstofffreie Säure liefert wie jene.

Die Umwandlung der Cinchoninsäure als Chinolinmonocarbonsäure in Pyridincarbonsäuren hat aber theoretisches Interesse, da sie ein gewichtiges Argument für die von Körner aufgestellten Structurformeln des Chinolins und Pyridins wäre.

Dieselbe wurde mittelst Kaliumpermanganat versucht, und die Reactionsverhältnisse der Gleichung

$$\underbrace{C_{10}H_7NO_2}_{\text{Cinchoninsäure}} + O_9 = \underbrace{C_7H_5NO_4}_{\text{Pyridindicarbonsäure}} + 3CO_2 + H_2O$$

angepasst.

20 Grm. Cinchoninsäure wurden ins Kalisalz verwandelt dasselbe in etwa 1·5 L. Wasser gelöst und unter Erwärmen am Wasserbad die berechnete Menge einer 3proc. Chamäleonlösung tropfenweise und unter stetem Rühren zugefügt. Die Entfärbung der Oxydationsflüssigkeit geht anfangs rasch vor sich, zum Schluss

aber sehr langsam. Die vom Manganiederschlage durch Filtriren und Pressen getrennte gelbliche Flüssigkeit wurde mit Essigsäure in der Wärme schwach angesäuert und mit Kupferacetat versetzt; erst als viel des letzteren zugesetzt war, fiel ein krystallinischer, schön himmelblau gefärbter Niederschlag heraus, der nach vollständigem Absetzen mit kaltem Wasser gewaschen, dann unter heissem Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Die schwach röthlich gefärbte Flüssigkeit stark concentrirt, liefert zu Krusten verwachsene Blätter einer Säure, die nicht die erwartete Cinchomeronsäure, recte Pyridindicarbonsäure war, sondern sich als die Oxycinchomeronsäure Weidel's herausstellte.

Das Filtrat von dem oben beschriebenen Kupfersalz gab mit Chlorcalcium augenblicklich einen bräunlichen Niederschlag, der nicht Gyps war, auf dem Platinblech erhitzt, sich nur sehr schwach schwärzte, ohne wahrnehmbare Zersetzungsproducte zu liefern, demnach oxalsaurer Kalk war.

Von der Ansicht geleitet, dass sich in erster Phase Cinchomeronsäure gebildet haben dürfte, die durch weitere Oxydation erst in die Oxysäure überging, geschah ein zweiter Oxydationsversuch derart, dass nur so lange Chamäleonlösung zugefügt wurde, bis eine filtrirte Probe nach dem Neutralisiren mit Essigsäure mit Kupferacetat lediglich einen pulverigen grünlichen Niederschlag lieferte und die characteristischen Krystalle des cinchoninsauren Kupfers auch nach längerem Stehen nicht mehr zum Vorschein kamen, die Cinchoninsäure also gerade vollkommen zersetzt war. Die Menge von Chamäleonlösung, die nothwendig war, um diesen Punkt zu erreichen, betrug gerade $^3/_4$ der im ersten Versuch verbrauchten. Hierauf wurde wie oben beschrieben verfahren und eine abermals schwach röthlich gefärbte Säurelösung erhalten, die zuerst körnige Krystalle einer sehr schwer in Wasser löslichen Säure, dann wieder die bräunlich gefärbten Krusten der Oxysäure lieferte. Die schwer lösliche Säure stimmte in ihrem ganzen Verhalten und Äussern vollkommen mit der Beschreibung der Cinchomeronsäure überein, gab dieselbe Eisenreaction, wie sie Königs[1] für die Dicarbonsäure angibt, die er durch Oxydation des Chinolins erhalten hatte, gab aber bei

[1] Berl. Ber. f. 1879, 983.

der Analyse Zahlen, die eine erhebliche Beimischung von Cinchoninsäure wahrscheinlich machten. Damit stand auch im Zusammenhange, dass bei fractionirter Fällung der Säurelösung mit Kupferacetat zuerst abermals ein grünlich blaues Kupfersalz, dann aber ein Gemisch von diesem mit deutlich dunkelvioletten Körnern niederfiel. Nach verschiedenen erfolglosen Versuchen gelang die Trennung glatt derart, dass der mit Kupferacetat gefällten Flüssigkeit etwas Salzsäure zugefügt wurde. Das cinchoninsaure Kupfer blieb vollständig in Lösung, konnte durch Abdampfen und Stehenlassen derselben leicht vollständig rein erhalten werden. Der in sehr verdünnter Salzsäure unlösliche Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, lieferte aber nur wieder die Oxysäure, ohne dass in den Mutterlaugen die Spur einer andern Säure aufgefunden werden konnte.

Dieselbe Operation wurde auch bei anderen Fractionen ausgeführt und hiedurch nachgewiesen, dass neben unveränderter Cinchoninsäure nur die von Weidel als Oxycinchomeronsäure beschriebene Substanz anwesend ist, womit die von mir früher[1] getheilte, nach Weidel's Angaben über die Umsetzung der Cinchomeronsäure in die Oxysäure leicht erklärliche Vermuthung berichtigt wird. Es ist jedenfalls erwähnenswerth, dass die Cinchoninsäure mit der noch weit leichter löslichen Oxysäure ein so schwer lösliches Gemenge bildet, das auch durch mehr als 4maliges Umkrystallisiren anscheinend unverändert bleibt, wasserfrei krystallisirt, während beide Componenten sonst Krystallwasser besitzen, und wie die Analyse zeigte, aus je einem Molekül beider Säuren bestehen dürfte. Berechnet 56·25 C. 3·12 H, gefunden im Mittel 56·00 C., 3·44 H.

Das erste Oxydationsproduct der Cinchoninsäure ist unstreitig die sogenannte Oxycinchomeronsäure, als Zwischenglied ist die Cinchomeronsäure nicht nachweisbar, ebenso nicht eine andere stickstoffhältige Säure, dafür bildet sich nebenbei eine nicht unbeträchtliche Menge Oxalsäure, nie aber auch nur die Spur Ammoniak. Die mitgetheilten Verhältnisse im Zusammenhange mit der weiter zu beschreibenden Constitution der Oxycinchomeronsäure machen es wahrscheinlich, dass die Angaben

[1] Berl. Ber. f. 1879. 1107.

Weidel's, bei dem Zerfall der Cinchoninsäure bilde sich weder Kohlen- noch Oxalsäure, und dass die Cinchomeronsäure durch Oxydation mit Salpetersäure in die Cinchomeronsäure übergehe, auf einem Irrthum beruhen dürften.

Die Ausbeute ist recht befriedigend. Unter Anwendung der erstgenannten Menge von Kaliumpermanganat wurden aus 21·5 Grm. Cinchoninsäure 12 Grm. Oxycinchomeronsäure und 2 Grm. Calciumoxalat gewonnen, in einem andern Versuche aus 22 Grm. Cinchoninsäure 15·5 Grm. Oxysäure. Mit den verminderten Mengen des Oxydationsmittels wurden aus 22 Grm. der Muttersubstanz 16 Grm. Säuregemisch erhalten, aus dem etwa 4 Grm. Cinchoninsäure abgeschieden werden konnte.

Als das beste Verhältniss glaube ich nun empfehlen zu können: 1 Grm. Cinchoninsäure und 4·5 Grm. Kaliumpermanganat.

Oxydationsproduct der Cinchoninsäure.

Dasselbe ist nach seinem Äussern, den Löslichkeitsverhältnissen, der charakteristischen rothen Färbung durch Eisenoxydulsalze, jedenfalls identisch mit der von Weidel als Oxycinchomeronsäure beschriebenen Säure.

Herr Prof. v. Lang hatte überdies die Freundlichkeit, dasselbe krystallographisch zu untersuchen, und fand dieselben Werthe wie Ditscheiner[1] für die Säure von Weidel. Sie löst sich in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser schwieriger als im Verhältniss von 1:60, ist in absolutem Alkohol fast unlöslich, auch in verdünntem weit weniger löslich als in Wasser. Concentrirte Lösungen werden von Eisenvitriol blutroth, verdünnte rothgelb gefärbt, andere reducirende Agentien bringen diese Färbung nicht hervor.

Mitunter erhält man auch sonst, vielleicht veranlasst durch eine Spur einer eisenhältigen Verunreinigung, röthlich gefärbte Lösungen, die eben solche Krystalle liefern; in einem Falle wurden diese bei Lichtabschluss getrocknet, schwach, aber äusserst schön meergrün, das mit der Mutterlauge getränkte Papier am Licht aber wieder röthlich. Auch das Kalksalz wird am Licht

[1] Diese akad. Ber., II. Abth., Juniheft 1878.

schwach röthlich gefärbt. Die so etwas gefärbten Säuren weisen aber weder in der Zusammensetzung, noch im Schmelzpunkt einen Unterschied mit vollkommen farbloser Säure, die am leichtesten aus schwach salzsaurer Lösung erhalten wird.

Verdünnte Säuren beeinflussen die Löslichkeit nicht merklich.

Bis zu 105° erhitzt, verliert sie ihr Krystallwasser vollständig, wird dabei undurchsichtig, weiss und matt, bei irgend höherer Temperatur zersetzt sie sich, wird grau und dies um so leichter, in je dichteren Massen sie liegt. Höher erhitzt, bräunt sie sich und schmilzt nicht zu lange erhitzt, bei 249—250 (uncorr.) unter stürmischer Gasentwicklung zu einer braunschwarzen Flüssigkeit.

Die Analyse der getrockneten Substanz lieferte folgende Werthe:

1. 0·2501 Grm. gaben 0·4186 Grm. CO_2 und 0·0564 Grm. H_2O.
2. 0·2316 „ „ 0·3881 „ „ „ 0·0527 „ „
3. 0·2597 „ „ 0·4358 „ „ „ 0·0605 „ „
4. 0·2395 „ „ 0·4025 „ „ „ 0·0580 „ „
5. 0·2831 „ „ 18·4 Ccm. N bei 23·7° und 747·7 Mm.
6. 0·2940 „ „ 19·3 „ „ „ 26·5° „ 743·5 „
7. 0·3640 „ „ 24·5 „ „ „ 24·2° „ 746·6 „

Auf 100 berechnet:

	1	2	3	4	5	6	7
C ...	45·64	45·70	45·76	45·83	—	—	—
H ...	2·51	2·53	2·58	2·69	—	—	—
N ...	—	—	—	—	7·18	7·10	7·23

	Berechnet für Oxycinchomeronsäure $C_{11}H_8N_2O_8$	Im Mittel gefunden	Berechnet für Pyridintricarbonsäure $C_8H_5NO_6$	Berechnet für Oxypyridindicarbonsäure $C_7H_5NO_5$
C	44·59	45·73	45·49	45·90
H	2·70	2·56	2·37	2·73
N	9·26	7·17	6·63	7·65

Die erhaltenen Zahlen weichen von den für die Weidel'sche Formel berechneten weit ab, stimmen ziemlich gut zu den Werthen der Oxysäure, mit Berücksichtigung der bei stickstoffhältigen Körpern unvermeidlichen Fehler aber am besten zu jenen der Tricarbonsäure.

Die Krystallwasserbestimmungen ergaben:

0.2844 Grm.	Substanz	lieferten	0·0329 Grm.	H_2O	=	11·57 %
0·2931 „	„	„	0·0324 „	„	=	11·73 „
0·2691 „	„	„	0·0296 „	„	=	11·00 „
0·4138 „	„	„	0·0498 „	„	=	12·03 „

	Im Mittel gefunden	Berechnet für $C_8H_5NO_6+1\frac{1}{2}H_2O$
H_2O	11·58 %	11·34 %

Zur Controle wurde auch die lufttrockene Säure verbrannt: 0·2715 Grm. gaben 0·4028 Grm. CO_2 und 0·0854 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_5NO_6+1\frac{1}{2}H_2O$
C....	40·46	40·33
H ...	3·49	3·36

Salze. In derselben Weise wie es Weidel beschreibt, habe ich zuerst die Neutralsalze dargestellt, als ich aber fand, dass deren Zusammensetzung zu denen einer Oxypyridendicarbonsäure, als welche ich damals die Säure noch auffasste, nicht stimmten, sondern eher auf basische Verbindungen einer solchen, wurden die Salze auch aus schwachsauren Lösungen bereitet und so andere Reihen derselben erhalten.

Neutrales Silbersalz. Die mit Ammoniak genau neutralisirte Säurelösung gibt mit Silbernitrat versetzt einen bald körnig werdenden Niederschlag, der ziemlich lichtbeständig ist, in heissem Wasser so gut wie unlöslich und trocken von kreidenähnlichem Ansehen ist. Unter dem Mikroskop sind deutliche Individuen nicht wahrzunehmen. Aus sehr verdünnter kochender Salpetersäure umkrystallisirt, erhält man es in braungelben krystallinischen Krusten vom selben Silbergehalte. Höchst characteristisch für dasselbe ist, dass es schon weit unterhalb der Rothgluth unter ganz ausserordentlichem Aufblähen eine schwarzgrüne Masse bildet, die mit Theeblättern täuschende Ähnlichkeit besitzt, bei weiterem Erhitzen metallisch weiss wird und wieder ein weit kleineres Volumen annimmt. Desshalb sind Silberbestimmungen gleichzeitig mit der Verbrennung nicht durchführbar und erstere in einem sehr geräumigen Tiegel auszuführen.

Das Salz wurde in drei Darstellungen immer von nur annähernder Reinheit erhalten. Vor der Analyse wurde es mehrere Tage über Schwefelsäure getrocknet.

1. 0·2985 Grm. lieferten 0·1955 Grm. CO_2 u. 0·6193 Grm. H_2O.
2. 0·4211 „ „ 0·2707 „ „ „ 0·0250 „ „
3. 0·3150 „ „ 0·1855 „ Ag
4. 0·3367 „ „ 0·1977 „ „
5. 0·3698 „ „ 0·2206 „ „

Auf 100 berechnet:

	1	2	3	4	5
C....	18·19	17·54	—	—	—
H....	0·71	0·64	—	—	—
Ag...	—	—	58·88	58·56	59·65

	Berechnet für $C_{11}H_4Ag_4N_2O_8$	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_8H_2Ag_3NO_6$
C.....	18·23	17·86	18·04
H	0·55	0·67	0·37
Ag ...	59·66	59·03	60·90

Zahlen, welche im Silbergehalte besser zu der älteren Formel stimmen.

Saures Silbersalz. Das neutrale Salz löst sich in nicht allzu verdünnter kochender Salpetersäure leicht auf und liefert dann weisse lange Prismen. Unter folgenden Umständen erhält man dieselben sicher und gut ausgebildet.

Die Säure wird in dem hundertfachen Volum heissen Wassers gelöst und kochend auf je ein 1 Grm. derselben 1·6 Grm. salpetersaures Silber in Wasser gelöst, eingetragen. Schon während dem Erkalten scheiden sich die oben beschriebenen Krystalle ab. Erhitzt, zersetzen sie sich ruhig, ohne die für das Neutralsalz characteristische Erscheinung zu zeigen.

Das zuerst mehrere Tage über Schwefelsäure, dann bei 98° getrocknete Salz enthält noch 1 Mol. H_2O, ist also eines der wenigen wasserhältigen Silbersalze.

1. 0·3332 Grm. lieferten 0·2626 Grm. CO_2, 0·0362 Grm. H_2O 0·1622 Grm. Ag.
2. 0·3894 Grm. lieferten 0·1887 Grm. Ag.
3. 0·3008 „ „ 0·1465 „ „

	1	2	3
C	21·46	—	—
H	1·21	—	—
Ag	48·68	48·46	48·70

Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_8H_3Ag_2NO_6+H_2O$
21·46	21·67
1·21	1·12
48·61	48·75

Neutrales Kupfersalz. Die wässerige Säurelösung liefert, wie schon Weidel erwähnt, mit Kupferacetat einen Niederschlag. Dieser ist sehr schön licht himmelblau gefärbt, von schleimiger Beschaffenheit und trocknet auf einer porösen Platte zu harten Krusten ein. Auch bei starker Vergrösserung erscheint er gestaltlos. Er enthält namhafte Mengen Krystallwasser. Von verdünnten Mineralsäuren wird er, zumal in der Hitze, leicht gelöst, beim Erkalten scheiden sich Krystalle von saurem Salze ab.

Lufttrocken analysirt ergab das Salz:

1. 0·4371 Grm. lieferten 0·3898 Grm. CO_2, 0·1195 Grm. H_2O,
0·1352 Grm. CuO.
2. 0·3972 Grm. lieferten 0·3595 Grm. CO_2, 0·1054 Grm. H_2O.
3. 0·3673 „ „ 0·1127 „ CuO.
4. 0·3824 „ „ 0·1186 „ „

	1	2	3	4
C	24·32	24·68	—	—
H	3·03	2·95	—	—
Cu	24·69	—	24·50	24·73

Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_8H_2cu_3NO_6+4^1/_2H_2O$
24·50	24·98
2·99	2·86
24·64	24·76

Zahlen welche recht gut auch zu einem Salz mit $5H_2O$ stimmen; der Kohlenstoffgehalt ist um 10 Proc. geringer als ihn die Weidel'sche Formel verlangen würde.

Ich habe bei diesem, sowie bei anderen Salzen die Wasserbestimmung desshalb nicht ausgeführt, da sie erst bei Temperatur-

graden ausführbar ist, die dem Zersetzungspunkte so nahe liegen, dass die Bestimmungen unzuverlässige Resultate liefern. Nur beim Kalksalz, das sich erst nahe der Rothgluth zersetzt, wurde eine Ausnahme gemacht.

Saures Kupfersalz. Wie schon erwähnt, bildet sich ein saures Kupfersalz aus dem neutralen, durch Auflösen desselben in verdünnten Säuren. Es entsteht auch beim Fällen einer sehr verdünnten Säurelösung mit Kupfervitriol, Kupfernitrat oder Chlorid. Der schön lichtblaue krystallinische Niederschlag ist, abgesehen von der Farbe, der phosphorsauren Ammonmagnesia sehr ähnlich und erscheint, unter dem Mikroskop betrachtet, in hexagonalen Prismen, die sehr häufig unter 60° gekreuzte Durchwachsungszwillinge bilden, mitunter, so besonders wenn mit Kupferchlorid gefällt wurde, den Weberkarden ähnlich concentrisch angeordnet, aber auch einzeln ausgebildet sind.

Die mit letzterem Fällungsmittel erhaltenen Kryställchen lieferten, längere Zeit an der Luft getrocknet, bei der Analyse:

1. 0·3276 Grm. gaben 0·3390 Grm. CO_2, 0·0915 Grm. H_2O und 0·0799 Grm. CuO.
2. 0·4 Grm. gaben 0·1023 Grm. CuO.

	1	2	Berechnet für $C_8H_3CuNO_6+3\frac{1}{2}H_2O$
C....	28·22	—	28·52
H....	3·12	—	2·98
Cu...	19·47	19·56	18·90

Sie sind also das drittelsaure Kupfersalz.

Ein anderes Kupfersalz von genau derselben Krystallform, nur von makroskopischer Ausbildung und nie zu Rosetten gruppirt, wurde erhalten als wie oben verfahren, nur noch so viel Salzsäure zugesetzt wurde, dass das schwerlösliche Kupfersalz erst bei längerem Stehen in der Kälte ausfiel.

Die Analyse der lufttrockenen Verbindung gab Zahlen, die zur Zusammensetzung des zweidrittelsauren Salzes stimmen.

Aus 0·3507 Gr. Substanz: 0·4706 Gr. CO_2, 0·0736 Gr. H_2O und 0·0547 Grm. CuO.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_4cuNO_6+H_2O$
C	36·95	36·96
H	2·31	2·31
Cu	12·45	12·20

Es lassen sich demnach alle drei theoretisch möglichen Kupfersalze darstellen.

Kalksalz. Die ammoniakalische Säurelösung wird in der Kälte von Chlorcalcium erst nach und nach gefällt und scheidet weisse Krystalle ab; in der Hitze gesteht sie augenblicklich zu einer Gallerte von äusserst feinen mikroskopischen Prismen, die beim Stehen dichter wird und zum Theil rosettenförmig angeordnete Nädelchen absetzt, sich aber sehr gut filtriren und waschen lässt.

Die lufttrockenen Krystalle dieses neutralen Salzes lieferten bei der Analyse, und zwar von zwei getrennten Darstellungen:

1. 0·3776 Grm. gaben 0·3483 Grm. CO_2 und 0·1276 Grm. H_2O.[1]
2. 0·4889 „ „ 0·1048 „ CaO.
3. 0·4344 „ „ 0·0947 „ „
4. 0·3562 Grm. bis 250° getrocknet, verloren 0·1077 Grm. H_2O ohne im geringsten nach Pyridin zu riechen.

	1	2	3	4	Berechnet für $C_3H_2NO_6ca_3+6^1/_2H_2O$
C.....	25·15	—	—	—	25·46
H	3·97	—	—	—	3·97
Ca ...	—	15·31	15·57	—	15·91
$6^1/_2H_2O$	—	—	—	30·23	30·38

Zahlen, welche denen, die ein Salz mit 7 Mol. H_2O erfordert, indess auch sehr nahe kommen.

Beim Auskochen dieses Neutralsalzes mit starker Essigsäure, die dasselbe schwierig löst, blieb eine krystallinisch faserige Masse zurück, die das zweidrittelsaure Salz $C_8H_3CaNO_6$ ist.

0·3123 Grm. lieferten bis 190° getrocknet 0·0566 Grm. H_2O und 0·0585 Grm. CaO.

[1] Es muss mit Bleichromat verbrannt werden, da sonst das Calciumoxyd leicht unverbrannte Kohle einschliesst.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_3CaNO_6+2^1/_2H_2O$
Ca.....	13·38	13·60
$2^1/_2H_2O$ ...	14·55	15·31

Die Lösung der freien Säure wird durch Chlorcalcium nicht gefällt, wohl durch Calciumacetat, die nach und nach herausfallenden, fein nadligen Krystalle, die meist schöne Rosetten bilden, sind aber ein Gemenge von je einem Molekül Neutralsalz, einem Molekül drittelsauren +8 Mol. H_2O, wozu die Analysen sehr annähernd stimmten.

Die dargestellten Salze liefern einerseits Werthe, die zu solchen einer Pyridintricarbonsäure sehr gut stimmen, sie zeigen aber andererseits auch, dass dieselbe wirklich drei verschiedene Reihen von Metallderivaten bilden kann. Die angeführten Analysendaten lassen sich aber zum grossen Theil auch derart deuten, als wenn die Salze Derivate einer Oxypyridindicarbonsäure wären, und ich war über die richtige Erklärung lange in Zweifel.

Die weiter angeführten Versuche beweisen klar, dass eine Tricarbonsäure vorlag.

Säurechloryd.

1 Grm. bei 105 getrocknete, fein gepulverte Substanz wurde in einer kleinen tubulirten Retorte unter Kühlung mit 6 Grm. Phosphorpentachlorid vermischt. Das Gemenge erwärmte, verflüssigte sich, und nahm eine weinroth bis bläuliche Farbe an. Nach dem Erkalten waren in der Flüssigkeit grosse Krystalle bemerkbar. Zuerst über freiem Feuer destillirt, ging Phosphoroxychlorid über, das Thermometer stieg constant, während sich jenem Phosphorpentachlorid von blendend weisser Farbe beimischte. Bei 220° begann der Retorteninhalt sich zu schwärzen und wurde desshalb weiter im Ölbad im Vacuum destillirt. Nachdem sich zeigte, dass die rückständige Flüssigkeit noch immer Pentachlorid enthielt, wurde längere Zeit auf etwa 180° erhitzt, und das im Retortenhalse sich ansetzende Chlorid mit der Flamme verjagt. Als sich nichts mehr desselben ansetzte, wurde mit angebrachter Vorlage destillirt und es gingen bei 40 Mm. Druck zwischen 205—206 sehr dicke farblose Tropfen über, die erst zum Schluss schwach röthlich

gefärbt waren. Der Retortenrückstand war braunschwarz, aber im Wesentlichen nur Säurechlorid.

Die in der Vorlage enthaltene reine Verbindung färbte sich auch im Dunkeln tiefer weinroth, und war nach etwa 36 Stunden zu einem noch von Öl durchzogenen Aggregat den Salmiakdendriten sehr ähnlicher Krystalle erstarrt. Die Reaction mit Molybdänsäure, sowie der beim Zersetzen mit Wasser auftretende Geruch nach Phosphoroxychlorid zeigten, dass noch immer Spuren von Pentachlorid anwesend sind. Leider missglückte eine behufs Bestimmung des letzteren mit ziemlich viel Substanz ausgeführte Chlorbestimmung in Folge spontaner Zersetzung, die das Herausschleudern des ganzen Ätzkalks zur Folge hatte.

Es zeigte sich aber, dass die mit kaltem Wasser zersetzte Substanz genau dieselbe Eisenreaction, dasselbe sehr characteristische Kupfersalz lieferte, dass als mit sehr wenig Wasser zersetzt und die umgewandelte, nun blendend weisse Masse aus Wasser umkrystallisirt wurde, die erhaltenen, sehr gut ausgebildeten Krystalle denselben Schmelzpunkt und dieselben krystallographischen Dimensionen zeigten, wie die ursprüngliche Säure, so dass die Regenerirung der letzteren nicht weiter bezweifelt werden kann.

Diese ist aber nur bei einer reinen Carbonsäure leicht erklärlich, nicht bei einer Oxysäure, die durch das Chlorid wahrscheinlich in eine gechlorte, jedenfalls anders charakterisirte Verbindung übergehen müsste.

Trockene Destillation des Kalksalzes.

3 Grm. des normalen Kalksalzes wurden mit 1 Grm. zerfallenen Ätzkalk innig gemischt, und in einer vorne ausgezogenen weiten Glasröhre vorsichtig derart erhitzt, dass die Brenner zuerst rückwärts angezündet und dann langsam dem vorderen Ende zu geöffnet wurden. Zuerst ging Wasser, dann ölige, farblose Tropfen über, die in Wasser untersanken und sich mit demselben mischten. Erst zum Schluss färbte sich das Destillat braungelb. Das Übergegangene mit geschmolzener Pottasche versetzt, schied eine ölige, specifische leichtere Schicht ab, die beim Stehen auch im Dunkeln durch Grün in Dunkelbräunlichgrün gefärbt wurde. Mit Ätzkali getrocknet, sodann abgehoben, wurde, soweit es mit der geringen Menge ausführbar war, eine Siedepunktbestimmung ausgeführt. Das Öl

fing bei etwa 117° zu sieden an und war bei 140° vollständig übergegangen. Mit Wasser vermischt und mit Salzsäure versetzt, färbte es sich schwach gelblich, auf Zusatz von Platinchlorid fiel ein hellgelber krystallinischer Niederschlag heraus, dem sich aber unter Grünfärbung der Flüssigkeit reducirtes Platin beimischte, als Luft zutreten konnte. Obschon eine Analyse nicht ausführbar war, kann das Öl den beschriebenen Eigenschaften und insbesondere seinem höchst charakteristischen Geruch wohl nicht anders als Pyridin angesehen werden, dem eine höher siedende und leicht oxydable Substanz beigemengt ist.

Trockene Destillation der Säure.

Die Säure wird schon bei 120—130° grau gefärbt und verliert namhaft an Gewicht, zum Schmelzen erhitzt liefert sie den Pyridingeruch und es sublimirten weisse Krystalle einer Säure, die mit Eisenvitriol nicht mehr reagirt. — Die Darstellung derselben braucht einige Vorsicht, da leicht erhebliche Mengen von Pyridin gebildet werden. Am leichtesten konnte dessen Entstehung auf ein Minimum reducirt werden, indem die, am besten getrocknete, Tricarbonsäure in Eprouvetten im Ölbade nur wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt wurde, bis die Gasentwickelung aufhörte. Es entweicht Kohlensäure, dann Gas, das von Kalilauge nicht absorbirt wird (11 Vol. Proc. der Gesammtgasmenge), sodann sehr geringe Mengen Wasser. Die schwarzbraune Schmelze wird hierauf mit Wasser ausgekocht, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und durch Eindampfen concentrirt. Die anschiessenden Krystalle, die mit freiem Auge kaum unterschieden werden können, werden am besten wiederholt aus Wasser unter Zuhilfenahme von frisch geglühter Thierkohle umkrystallisirt und liefern endlich bei langsamem Verdunsten ziemlich grosse, körnige Individuen, die anscheinend zusammengeschobene Tafeln sind. Sie sind wasserfrei, in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem löslich, liefern mit Kupferacetat vermischt eine blaue Lösung, die beim Kochen einen schwer löslichen, grünlichen Niederschlag gibt, der zuerst flockig ist, bald aber krystallinisch wird.

Die Säure ist wasserfrei und riecht schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht nach Pyridin. Sie lässt sich leicht und vollkommen unzersetzt sublimiren und hinterlässt dabei so gut wie

keinen kohligen Rückstand. Der Schmelzpunkt musste im verschlossenen Röhrchen vorgenommen werden und war bei einer noch etwas gelblichen Säure 298° uncorr., nach nochmaligem Umkrystallisiren 305—306°. Die durch Sublimation erhaltenen Krystalle stellen, mit der Loupe betrachtet, schöne Tafeln dar, die anscheinend monoklinisch sind.

Die Analyse ergab:

0·2078 Grm. lieferten 0·4448 Grm. CO_2 und 0·0737 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5NO_2$
C	58·37	58·53
H	3·93	4·06

Die Säure ist also die drittbekannte Pyridincarbonsäure. Die erste ist die von Hubert, dann Weidel und Laiblin untersuchte Nikotinsäure (Schmelzpunkt 228—229), die zweite ist die von Weidel kürzlich dargestellte Picolinsäure (Schmelzpunkt 134·5 bis 136° C.). Der um über 70, respective 170° höher liegende Schmelzpunkt der neuen Säure, der vielleicht in Wahrheit noch um einige Grade höher liegt, spricht bis zur Gewissheit dafür, dass wirklich die nach der Koerner'schen Pyridinformel drittmögliche Carbonsäure vorliegt, die γ-Pyridincarbonsäure heissen möge.

Herrn H. Weidel, der mir zum Vergleich Proben seiner Picolinsäure überliess, sowie Einblick in seine eben im Druck begriffene neueste Arbeit gewährte, erstatte ich hiermit meinen verbindlichsten Dank.

Die Mutterlaugen lieferten mikroskopische, längliche Blätter, die in verschiedenen Fractionen alle so ziemlich denselben Schmelzpunkt zeigten. Das Erweichen trat bei 200—201° ein, die Verflüssigung zwischen 205—220°. Letzteres schon deutete auf ein Gemisch.

Die Analyse zeigte, dass das Gemenge aus Mono- und Dicarbonsäure bestehe.

0·2149 Grm. lieferten 0·4372 Grm. CO_2 und 0·0702 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_6H_5NO_2$	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5NO_4$
C	58·53	55·47	50·36
H	4·06	3·62	2·99

Mit diesen Resultaten stimmen auch die Werthe, die durch Bestimmung jener Gase erhalten wurden, die beim Schmelzen der Tricarbonsäure entweichen.

Auf 1 Mol. der Tricarbonsäure werden 66 Grm. CO_2 erhalten, 44 Grm. müssten sich bilden, wenn nur 1 Mol. CO_2 abgespalten und Dicarbonsäure gebildet, 88 Grm. wenn unter Austritt von 2 Mol. CO_2, lediglich Monocarbonsäure entstehen würde.

Ehe die bisher mitgetheilten Resultate zusammengefasst werden, sollen noch Versuche besprochen werden, die in anderer Beziehung für die Constitution des Cinchonins von Bedeutung sind.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Cinchonin.

Wird Cinchonin in etwa 7 Volumina verdünnter Bromwasserstoffsäure gelöst und hierauf mit Bromwasserstoffgas unter Kühlung mit Eis und Kochsalz gesättigt, so scheidet sich bald ein krystallinisches Salz, wahrscheinlich das saure bromwasserstoffsaure Cinchonin ab, derart, dass der Gefässinhalt fast erstarrt. Bei fortgesetztem Einleiten löst sich die Krystallisation wieder auf und dies kurze Zeit, bevor vollständige Sättigung erreicht ist.

Die Röhren, in denen dies Einleiten bewerkstelligt wurde, zugeschmolzen, hierauf im Wasserbad durch etwa 18 Stunden erhitzt, wurden derart geöffnet, dass sie zuvor in Eiswasser gestellt und mit einem mit Eiswasser gespeisten Schlangenkühler in Verbindung gesetzt wurden, an dem noch eine U-förmige Vorlage angebracht war, die in Eis-Kochsalzmischung stand. Die Rohre öffneten sich mit nur sehr schwachem Druck, sie wurden hierauf mit Wasser umgeben, in das ein Dampfstrom so lange eingeleitet wurde, bis der Rohrinhalt zum Kochen kam; letzteres wurde dann über eine Viertelstunde unterhalten.

Im Schlangenkühler, sowie in der Vorlage war ausser geringen Mengen wässeriger Bromwasserstoffsäure nichts wahrzunehmen, erst als 20 Grm. Cinchonin in Arbeit genommen wurde, liess sich durch den Geruch die Spur eines Bromalkyls wahrnehmen.

Die derart von der Hauptmasse der Bromwasserstoffsäure befreite Reactionsflüssigkeit mit Wasser verdünnt, schied eine reichliche Menge eines in verdünnter Bromwasserstoffsäure unlöslichen Salzes aus, das mit letzterem Agens gewaschen, und sodann aus

sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Dies eben beschriebene Verhalten erinnerte lebhaft an das des von Zorn durch Salzsäure aus Cinchonin erhaltenen Salzes, und die Analyse der neuen Verbindung lehrte, dass wirklich eine Analogie vorliege.

0·3437 Grm. mit Bleichromat verbrannt, gaben 0·5320 Grm. CO_2 und 0·1434 Grm. H_2O.

0·3345 Grm. mit CaO geglüht, gaben 0·3459 Grm. Ag Br und 0·0019 Grm. Ag.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{25}N_2OBr_3$
C.....	42·21	42·46
H.....	4·63	4·66
Br....	44·43	44·69

Die Brombestimmungen wurden auch durch Umsetzung mit Silbernitrat versucht, sie gaben nicht übereinstimmende und stets zu niedrige Zahlen, um so höher jedoch, je länger erwärmt wurde, so 37·17, 38·27, 41·62 Pct. Br. Bei dem analogen Chlorderivat des Cinchonins können nach Zorn nur zwei Chloratome mit salpetersaurem Silber eliminirt werden, hier wird das dritte Bromatom zwar sehr schwierig, aber doch auch in Reaction gezogen.

Die Verbindung Zorn's (die ihm Zahlen lieferte, die besser zu der Formel $C_{19}H_{25}N_2OCl_3$ als zu der von dem genannten Chemiker damals gebrauchten $C_{20}H_{27}N_2OCl_3$ passen) soll 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das jedoch beim Erhitzen erst mit totaler Zersetzung des Salzes entweicht. Dieselbe Eigenschaft kommt auch dem Bromderivat zu, das (bei 160°) schon sehr stark zersetzt war, ohne dass der Trockenverlust den für 1 Mol. Wasser berechneten Werth erreicht hätte, bei 170° aber schon 13·5 Pct verloren hatte.

Wird besagte Bromverbindung mit NH_3 zersetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag, der aus Alkohol, in dem er etwas leichter löslich ist als Cinchonin, krystallisirt, hübsche weisse Schüppchen lieferte.

Die Analyse dieser gleichfalls bloss an der Luft getrockneten Substanz lieferte:

0·2855 Grm. mit Bleichromat verbrannt, gaben 0·6452 Grm. CO_2 und 0·1622 Grm. H_2O.

0·3208 Grm. mit CaO verbrannt, gaben 0·1552 Br Ag.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{23}N_2O$ Br
C	61·61	60·80
H	6·31	6·13
Br	20·56	21·33

Zahlen, welche hinreichend mit den berechneten Werthen übereinstimmen.[1] Die mit Ammoniak entstandene, basisch reagirende Verbindung steht zu der vorher Beschriebenen in dem Verhältniss wie Base zu saurem Salz, gerade so, wie es bei den von Zorn beschriebenen Chlorderivaten zutrifft, und auch sie wird beim Trocknen (auf 110°) sehr stark zersetzt, bevor der Gewichtsverlust 1 Mol. H_2O entspricht. (gef. 1·09 Pct.)

Wird die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure bei 150° vorgenommen, also der Temperatur die Zorn bei seinen Versuchen einhielt, dann ist der Rohrinhalt braun gefärbt, es lässt sich kein krystallinisches Salz und nur sehr geringe Mengen einer krystallisirten, basischen Verbindung abscheiden, die mit der eben beschriebenen grosse Ähnlichkeit besitzt, das Hauptproduct der Reaction ist ein in Äther lösliches basisches Harz. Ein solches fand sich auch in den Mutterlaugen des krystallisirten Körpers, als das Erhitzen auf 100° mit grösseren Mengen Cinchonin vorgenommen wurde.

Der auffallende Umstand, dass sowohl die Verbindungen $C_{19}H_{23}N_2OBr$, $C_{19}H_{23}N_2OCl$, sowie deren saure Salze $C_{19}H_{23}N_2OBr(BrH)_2$ und $C_{19}H_{23}N_2OCl(ClH)_2$ ihren Sauerstoff nicht als Krystallwasser abgeben, spricht dafür, dass das von Zorn als solches angenommene in Wirklichkeit Constitutionswasser ist. Damit fällt aber auch die von diesem Chemiker gegebene Erklärung der Einwirkung von ClH, und in Folge meiner Versuche auch von BrH auf Cinchonin.

Zorn glaubt, dass gemäss der Gleichung:

$$C_{19}H_{22}N_2O + HCl = C_{19}H_{21}N_2Cl + H_2O^{2}$$

im Cinchonin ein Hydroxyl gegen Cl ausgetauscht, gleichzeitig

[1] Auch Zorn fand bei seiner chlorhältigen Base mehr C, weniger Cl als der auf C_{19} bezogenen Zusammensetzung entspricht.

[2] Zorn schrieb das Cinchonin $C_{20}H_{24}N_2O$.

Wasser gebildet werde, das sich dem gebildeten Chlorderivat zuaddirt, welches dann mit 2 Mol. ClH das saure Salz:

$$C_{19}H_{21}N_2Cl + 2HCl + 2H_2O$$

liefern kann, und hat demgemäss im Cinchonin, sowie auch in den anderen Chinaalkaloiden je eine OH-Gruppe präformirt angenommen.

Wenn nun das Wasser noch als zum Molekül gehörig betrachtet wird, dann ist der Vorgang einfach der, dass Cinchonin 1 Mol. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure addirt, eine basische Verbindung bildet, die allerdings gerade so, wie Zorn es annimmt, mit 2 weiteren Molekülen der Säure eine salzartige Verbindung liefert:

$$C_{19}H_{22}N_2O + HBr = C_{19}H_{23}N_2OBr.$$

Das eine Bromatom, respective Chloratom ist in Wahrheit fester gebunden, wie ja Zorn letzteres vermittelst $AgNO_3$ gar nicht, ich jenes mit demselben Agens nur unvollständig herausschaffen konnte.

Beweisend dürfte folgendes Verhalten des Bromderivates sein: Wird entweder das bromwasserstoffsaure Salz, oder auch die mit Ammoniak aus demselben gewonnene Base mit überschüssigem Silberoxyd behandelt, so entsteht rasch eine stark alkalische Flüssigkeit. Den so entstandenen Körper zu isoliren misslang; schon in kürzester Zeit und auch bei vollständigem Luftabschluss zersetzte er sich in braune, humöse Flocken und eine faulig riechende Flüssigkeit. Die Reactionsverhältnisse sind gleich denen, bei welchen aus einer quaternären Ammoniumbase die Hydroxylverbindung entsteht, und ich glaube überzeugt sein zu können, dass der Vorgang in Wahrheit auch ein solcher ist. Diese Annahme setzt aber die Erklärung voraus, wie aus dem Cinchonin, einer tertiären Base durch scheinbar blosse Addition von BrH eine quaternäre entstehen könne. Jene ist auf Grund anderer Versuche unschwer zu geben.

Bei der Oxydation des Cinchonins mit Kaliumpermanganat entsteht nach der Gleichung:

$$C_{19}H_{22}N_2O + O_4 = C_{18}H_{20}N_2O_3 + CH_2O_2$$

neben dem Cinchotenin Ameisensäure, ein Vorgang, der leicht verständlich wird, wenn man im Cinchonin eine Methoxylgruppe an-

nimmt, so dass die Gleichung in folgender Weise geschrieben werden könnte:

$$C_{18}H_{19}N_2OCH_3 + 4O = C_{18}H_{19}O_2N_2OH + CH_2O_2.$$

Wird nun die hier gegebene Formel des Cinchonins als richtig angenommen, so erklärt sich die Einwirkung der Salzsäure und Bromwasserstoffsäure auf das Alkaloid glatt derart, dass aus der OCH_3-Gruppe, Methylhalogen und Hydroxylgruppe gebildet, das erstere aber von dem sonst unveränderten Cinchoninreste, dessen Natur als tertiäre Base weiter nicht geändert wurde, addirt, hiedurch die quaternäre Base geschaffen wird, die dann mit Silberoxyd die Hydroxylammoniumverbindung liefert:

$$C_{18}H_{19}N_2OCH_3 + HBr = \underbrace{C_{18}H_{19}N_2OH + CH_3Br}_{\text{intermediär}}$$

$$\begin{matrix} C_{18}H_{19}N_2OH \\ CH_3Br. \end{matrix} + AgOH = \begin{matrix} C_{18}H_{19}N_2OH \\ CH_3OH \end{matrix}$$

Hiedurch erklärt sich auch, warum bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Cinchonin, wahrscheinlich in Folge secundärer Processe der Geruch nach CH_3Br bemerkbar war.[1]

Auf die einzige Schwierigkeit, d. i. auf Grund dieser Annahmen, die Existenz der sauren Salze wie $\begin{matrix} C_{18}H_{19}N_2OH \\ CH_3Br \end{matrix} (BrH)_2$ zu erklären, habe ich gelegentlich schon hingewiesen und aufmerksam gemacht, dass das eine Mol. BrH natürlich gerade so gebunden wird, wie in den gewöhlichen, sogenannten sauren Salzen der Chinabasen, das andere könnte an sonst durch doppelte Bindung vereinigte Kohlenstoffatome antretend gedacht werden.

Beim Cinchonidin habe ich die Versuche mit Bromwasserstoffsäure nicht ausgeführt, und auch die beim Cinchonin gemachten weiter nicht fortgesetzt, da Herr O. Hesse mir mittheilte, dass er seit längerer Zeit schon mit einer, auf breiter Basis unternommenen Untersuchung derselben Richtung beschäftigt sei.

Wenn man sich aber erinnert, dass das Cinchonidin gegen Kaliumpermanganat gerade so reagirt wie das Cinchonin, dann die von

---

[1] Wie hartnäckig Methylbromid von Säurelösungen zurückgehalten wird, geht daraus hervor, dass der längere Zeit gekochte Rohrinhalt weit stärkeren Geruch zeigte als die condensirten, respective in Wasser aufgefangenen Partien.

Zorn aus jenem mit Salzsäure erhaltenen Körper auch ein durch Erhitzen nicht vertreibbares „Krystallwassermolekül“ enthalten, ist es mehr denn wahrscheinlich, dass das Cinchonidinderivat auch eine quaternäre Base ist, und mit Wiederholung der beim Cinchonin gemachten Schlüsse auch im Cinchonidin eine Methoxylgruppe anzunehmen ist.

Schlussbemerkungen.

Es erübrigt nur noch die bei der Oxydation der genannten zwei Alkaloide gemachten Beobachtungen zu erklären, und mit anderen in Zusammenhang zu bringen.

Beim Cinchonin, sowie beim Cinchonidin, sind die durch Chromsäure entstehenden Oxydationsproducte: Chinolinmonocarbonsäure, je eine unkrystallisirbare Säure, Kohlensäure und wie für das Cinchonin nachgewiesen, und für das Cinchonidin sehr wahrscheinlich ist, auch etwas Ameisensäure.

Die zwei letztgenannten Körper lassen vermuthen, dass auch die Chromsäure zuerst die Methoxylgruppe angreift, Ameisensäure bildet, diese aber zum grössten Theil verbrennt, dass also dem Cinchotenin, respective Cinchotenidin sehr nahestehende Körper, wenn nicht diese selbst als intermediäre Reactionsproducte aufzufassen wären.

Aus beiden Alkaloiden entsteht die Cinchoninsäure, deren Formel bestimmt $C_{10}H_7NO_2$, die demnach einbasisch und einatomig ist. Es liegt nahe, anzunehmen, dass der Chinolinrest in beiden auch nur mit einer Seitenkette mit den übrigen Kohlenstoffatomen in Verbindung steht, dass ferner die Methoxylgruppe nicht an dem Chinolin liefernden Kern sitzt.

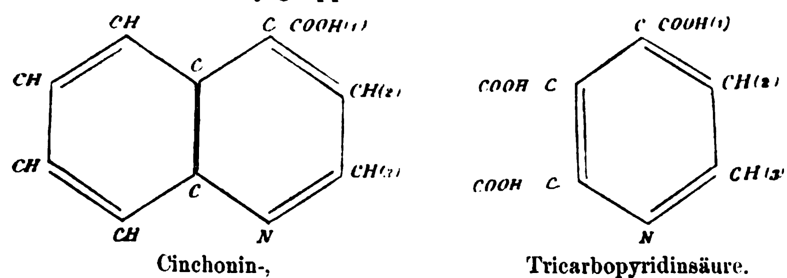
Die Cinchoninsäure liefert weiter oxydirt Pyridintricarbonsäure, welche unzweifelhaft identisch ist mit der von Weidel dargestellten Oxycinchomeronsäure, und mit Hinblick auf die sehr geringen Differenzen auch mit der aus dem Chinin dargestellten Pyridintricarbonsäure[1] von Hogewerff und van Dorp, die nach der neuesten Mittheilung der genannten zwei Chemiker, mit jener

---

[1] Berl. Ber. f. 1879, 158.

von Ramsay und Dobbie vollkommen übereinstimmt. Dadurch ist eine Beziehung zwischen Chinolin und Pyridin erkannt, die an die zwischen Naphtalin und Benzol erinnert, und im Zusammenhange mit dem, während Abfassung dieser Arbeit von andern Seiten beigebrachten Material, so vor Allem den Arbeiten Baeyer's die von Koerner aufgestellten Structurformeln der beiden Basen, die das oben angeführte Verhältniss ausdrücken, wesentlich unterstützt.

Dass aber durch Oxydation der Cinchoninsäure eine Tricarbonsäure entsteht, spricht dafür, dass die Carboxylgruppe jener an dem stickstoffhältigen Ring sitzt und bei der Reaction erhalten bleibt, während durch Sprengung der stickstofffreien Kette zwei andere Carboxylgruppen entstehen.



Cinchonin-, Tricarbopyridinsäure.

In beiden Formeln kann die mit dem Index 1) bezeichnete Carboxylgruppe ebenso gut auch an den mit 2) und 3) bezeichneten Kohlenstoffatomen sitzen.

Die Tricarbonsäure zum Schmelzen erhitzt, liefert unter Kohlensäureabspaltung ein Gemenge von Mono- und Dicarbonsäure, von denen die erste mit keiner der beiden bekannt gewordenen isomeren Verbindungen identisch ist, demnach die nach den Koerner'schen Formeln möglichen drei Pyridincarbonsäuren jetzt vorliegen.

Die Cinchonin- sowie die Cinchonidin-Formel lässt sich mit Zusammenziehung aller gemachten Erfahrungen durch das Schema

$$C_6H_4 . C_3H_2N - C_9H_{13}N . OCH_3$$

ausdrücken und es muss künftigen Untersuchungen vorbehalten bleiben, die Isomerie zwischen den beiden Körpern aufzuklären.

Nachdem die Cinchoninsäure auch aus dem Cinchotenin und Cinchotenidin entsteht, müssen die gesammten Sauerstoffatome dieser Körper als in dem Cinchoninsäure nicht liefernden Rest

angenommen werden, der dadurch als weit reactionsfähiger als der zweite erscheint.

Eine von Pasteur ausgesprochene Anschauung erklärt die Bildung eines und desselben schwach rechts drehenden Cinchonicins aus dem rechts drehenden Cinchonin und dem links drehenden Cinchonidin, durch die Annahme von je zwei verschieden drehenden Gruppen in den genannten Basen, die beide eine schwach rechts drehende Hälfte besitzen sollen, während die anderen stark rechts, respective links drehend sind, und unter Einfluss der Wärme optisch inactiv werden, wodurch aus beiden Alkaloiden ein und dasselbe Cinchonin entsteht.

Ich habe mich überzeugt, dass erstens die Verbindung von Schwefelsäure mit Cinchoninsäure nach dem Erhitzen auf 120—140°, wobei sie vollständig schmilzt, ohne sich im geringsten zu zersetzen, beim Lösen in Wasser wieder die ursprüngliche Verbindung liefert, sich also nicht umgelagert hat, dass ferner auch das Cinchonicin mit Chromsäure oxydirt, reichlich Cinchoninsäure liefert, wie leicht an dem Kupfersalz erkannt werden kann, das die Reactionsflüssigkeit mit Kupferacetat liefert, wobei auch sie wieder den an Acetamid erinnernden Geruch erkennen lässt, welche Versuche sehr wahrscheinlich machen, dass der chinolinhaltende Rest an der besagten Umlagerung nicht Theil nimmt.

Hesse[1] hat allerdings die Ansicht geäussert, dass bei der Oxydation des Cinchonins, Cinchonidins und Cinchonicins dieselben Spaltungsproducte entstehen müssen, weil die zwei erstgenannten entweder direct oder durch die aus ihnen entstehenden primären Oxydationsproducte, das Cinchotenin und Cinchotenidin in ein und dasselbe amorphe Umwandlungsproduct verwandelt werden. Ich halte den Beweis, dass diese amorphen Körper, die beim Schmelzen der betreffenden Salze entstehen, auch bei der Oxydation gebildet werden, nicht für erbracht.

[1] Berl. Ber. f. 1878. 1988.

Untersuchungen über die Regenverhältnisse von Österreich-Ungarn.

1. Die jährliche Periode der Niederschläge.

Von dem w. M. Dr. **J. Hann.**

Bei der Bearbeitung der aus Österreich-Ungarn bis jetzt vorliegenden Beobachtungen über den Regenfall stellte ich mir hauptsächlich zwei Aufgaben: Feststellung der jährlichen Periodicität der Niederschläge in den verschiedenen Theilen des Reiches und Untersuchung der Veränderlichkeit der Niederschläge in Bezug auf Monats- und Jahressummen.

Ich lege hiermit meinen Fachcollegen und einem grösseren Publikum den ersten Theil der Resultate meiner Arbeit vor. In diesem Theile habe ich schon einen Vorgänger gehabt, C. v. Sonklar, der im Jahre 1860, in dem IV. Bande der Mittheilungen der k. k. geographischen Gesellschaft eine Abhandlung veröffentlicht hat, unter dem Titel: „Grundzüge einer Hyetographie des österr. Kaiserstaates.“ (Mit einer Regenkarte von Österreich.) Es ist dies eine für ihre Zeit sehr verdienstliche Arbeit gewesen, die auch seither noch immer vielfach benützt wurde, weil keine andere zusammenfassende Darstellung der Resultate der Niederschlagsmessungen in Österreich später mehr erschienen ist. Herr v. Sonklar hat aber nur wenige längere Reihen von Regenmessungen benützen können, da ihm nur deren Resultate bis zum Jahre 1857 oder 58 vorlagen, während, wie in der Folge gezeigt werden wird, namentlich die Feststellung der jährlichen Periode der Niederschläge nur auf Grund vieljähriger Aufzeichnungen erfolgen kann. Der Verfasser der Hyetographie Österreichs hat sich allerdings damit begnügt, die Vertheilung der Niederschläge über das Jahr

durch die Procente der Jahresmenge auszudrücken, die auf die vier Jahreszeiten entfallen, wodurch die Unsicherheit der Resultate erheblich vermindert wurde. Anderseits hat er jedoch seine Gruppenmittel (für ganze Kronländer), welche sonst eine ziemlich grosse Verlässlichkeit hätten beanspruchen können, dadurch von zweifelhaftem Werthe gemacht, dass er die Resultate ganz kurzer, ja einjährigerBeobachtungen mit demselben Gewicht in die Mittel eintreten liess, wie die Resultate von zwanzig- bis fünfzigjährigen Beobachtungen. Da nun in seinen Gruppen die Resultate kurzer Beobachtungsreihen weitaus überwiegen, so gingen die Unregelmässigkeiten derselben fast in vollem Betrage auch auf die Mittelwerthe über. Es ist aber dieser Vorgang offenbar nicht blos in Folge eines Übersehens eingehalten worden, sondern er entsprang wohl der ausgesprochenen Ansicht des Autors, dass auch benachbarte Orte selbst im vieljährigen Mittel grössere Abweichungen in der Vertheilung der Niederschlagsmenge über das Jahr zeigen können, Abweichungen, welche durch Localverhältnisse bedingt seien. Eine Hauptaufgabe der folgenden Darlegungen wird nun darin bestehen, das Gegentheil dieser Ansicht zu erweisen; wäre sie aber richtig, dann würden auch die Mittelwerthe für ganze Kronländer, welche Herr v. Sonklar abgeleitet hat, überhaupt von sehr geringem Werthe sein.

Während aus den angeführten zwei Gründen Sonklar's Darstellung der Vertheilung der Niederschläge auf die Jahreszeiten in Österreich gegenwärtig nicht mehr genügen kann, muss die Aufgabe überhaupt weiter gefasst werden. Da im österreichischen Beobachtungsnetz alle Übergänge von ausgesprochenen Sommerregen bis zu eigentlichen Winterregen auftreten, so verwischt die Theilung des Jahres in blos vier Abschnitte manchen characteristischen Zug der jährlichen Regenvertheilung in den Übergangsgebieten, so nammentlich dort, wo ein oft fast gleich grosses Maximum auf Mai und Juni fällt, dem relative Minima vorausgehen und folgen. Die jährliche Periode der Niederschläge muss desshalb durch Monatmittel dargestellt werden. Eine noch schärfere Ableitung derselben durch Dekaden- oder Pentadenmittel könnte nur für die wenigen Stationen, von denen eine sehr lange Beobachtungsreihe vorliegt, mit einigem Erfolg versucht werden. Andernfalls läuft man Gefahr, in dem Einflusse von

etlichen in verschiedener Weise excessiven Jahrgängen auf Mittel aus kürzeren Zeiträumen eigenthümliche Perioden zu erkennen, die den übrigen Jahren ganz fremd sind und in vieljährigen Mitteln auch wieder verschwinden. Diese Missdeutung der Nachwirkung etlicher, stark anomaler Jahre liegt um so näher, als ihr Einfluss meist über einem grossen Theile des Beobachtungsnetzes in gleicher Weise sich geltend gemacht hat und die Übereinstimmung der Resultate vieler Stationen als ein Beweis für die Realität der gefundenen Periode aufgefasst werden kann.

Um zu einer möglichst genauen Darstellung der jährlichen Periode der Niederschläge in Österreich-Ungarn zu gelangen, habe ich für alle Beobachtungsorte, von denen längere Reihen von Regenmessungen vorlagen, zunächst die mittleren Monatssummen des Niederschlages abgeleitet. Aus Gründen, die im zweiten Theile dieser Abhandlung dargelegt werden, verwendete ich principiell hiezu nur jene Stationen, von denen zehn- oder mehrjährige Reihen von Messungen vorlagen.

Im Verlaufe der Zusammenstellungen nahm ich allerdings auch einige Mittelwerthe aus kürzeren Perioden auf, aber nur, wo dieselben aneinander oder an die Resultate einer benachbarten längeren Beobachtungsreihe angeschlossen werden konnten. Es geschah dies, nachdem sich zur Evidenz gezeigt hatte, dass die Unterschiede in der jährlichen Periode der Niederschläge zwischen benachbarten Orten viel geringer sind, als die zwischen den Mitteln aus verschiedenen kürzeren Perioden an ein und demselben Orte. So konnten in gewissen Fällen, wo es nothwenig erschien, mehrere kürzere Beobachtungsreihen an benachbarten Orten, die zeitlich sich an einander anschlossen, gleichsam zu Einer längeren Reihe vereiniget werden. (Es geschah dies aber nicht direct mit den mittleren Regensummen der Monate, sondern erst, nachdem diese in Percente der Jahresmenge des Regenfalls umgerechnet worden waren. Dadurch wurde vorher die Verschiedenheit der absoluten Regenmengen der derart verknüpften Orte elimirt und wurden die Resultate gleichsam homogen gemacht.) Nur die Station Makov in Galizien hat in Abweichung von diesen Principien durch einen Zufall Aufnahme in meine Tabellen gefunden, nachdem ich aber einmal die Zahlen abgeleitet hatte, wollte ich sie nicht mehr streichen, da sie keinen Schaden anrichten konnten.

Ich habe mich bemüht, alle längeren Reihen von Regenmessungen in Österreich-Ungarn zu sammeln und hoffe, dass man keine nennenswerthen Auslassungen finden wird.[1] Es wäre aber immerhin möglich, dass einige der vorhandenen kürzeren Reihen durch Anschluss der Resultate älterer Beobachtungen an demselben Orte, die mir entgangen sind, zu mehrjährigen Mittelwerthen derart sich hätten erweitern lassen, dass sie eine Aufnahme verdient hätten. Einen Einfluss auf die später entwickelten allgemeineren Schlüsse würden aber diese Stationen in keinem Falle genommen haben.

Bei Zusammenstellung der Regenmessungen und Ableitung der Mittelwerthe wurde mit möglichster Sorgfalt und Kritik vorgegangen und ich habe mich in allen einigermaassen zweifelhaften Fällen immer direct an die Originalaufzeichnungen gewendet, so weit sie im Archive der k. k. Centralanstalt vorhanden waren. Es wurde eine ziemlich grosse Anzahl theilweise einflussreicher Fehler entdeckt und corrigirt; namentlich hat der Übergang von Pariser Linien zu den Millimetern manche Confusion gestiftet, der sich jetzt erst bei vergleichender Zusammenstellung aller Messungen desselben meteorologischen Elements auf die Spur kommen liess. Manche Fehlerquellen bei der Niederschlagsmessung, welche für die Ermittlung der absoluten Grösse der Niederschlagsmenge sehr schädlich sind, haben glücklicherweise keinen oder nur geringen Einfluss auf die Ermittlung der jährlichen Periode. Die besonders zweifelhaften mittleren Jahresummen sind schon in den folgenden Tabellen als solche kenntlich gemacht, die zweite Abtheilung dieser Abhandlung wird aber erst eine vollständigere Kritik der Jahresmenge des Niederschlages bringen, da ich mich vorerst nur mit der Feststellung der jährlichen Periode beschäftigen will.

Von den Resultaten der Regenmessungen jener Stationen in Ungarn, welche ich in die folgenden Tabellen aufgenommen habe, sind die aus den Jahren 1871 bis inclusive 1876 den publicirten Jahrbüchern der k. ungarischen meteorologischen Central-

[1] Einige längere Reihen mussten wegen offenbarer Unverlässlichkeit ausgeschlossen werden, so z. B. die älteren Messungen von Reichenau in Böhmen.

anstalt entnommen, jene aus den Jahren 1877 und 1878 verdanke ich theils in Probebogen, theils in Manuskript der besonderen Gefälligkeit meines Collegen jenseits der Leitha, des Herrn Director Dr. Guido Schenzl in Budapest.

Das Folgende gibt eine kleine Übersicht der Zahl der verwendeten Stationen nach der Länge ihrer Beobachtungsreihen. Die Grenzstationen des Auslandes, welche zur Erlangung allgemeinerer Resultate in die Tabellen Aufnahme gefunden haben, sind hier nicht eingezählt, wohl aber Durazzo, Valona und Corfu.

Zahl d. Beobachtungsjahre	5—9	10—19	20—29	30—39	40—49	50—100
Zahl der Stationen	36	101	31	6	2	5

Zusammen also 181 Stationen, von denen an 145 zehn Jahre und darüber beobachtet worden ist. Es trifft sich zudem günstig, dass Stationen mit längeren Beobachtungsreihen über alle Kronländer vertheilt sind. Am meisten hat, relativ zu seiner Grösse, Ungarn an solchen Mangel, namentlich das südliche Ungarn mit Croatien und Slavonien, was übrigens leicht erklärlich ist.

Neben der Feststellung der jährlichen Periode der Niederschläge in den verschiedenen Ländern von Österreich-Ungarn, war mir besonders die Entscheidung der Frage wichtig, bis zu welchem Grade benachbarte Stationen trotz verschiedener Seehöhe, verschiedener Terrainverhältnisse ihrer Umgebung und meist dadurch bedingten sehr verschiedenen Quantität der Niederschläge in der jährlichen Periode derselben übereinstimmen.

Schon Kämtz glaubte eine solche Übereinstimmung bemerkt zu haben: So ungleich auch die Regen im Jahre vertheilt zu sein scheinen, so zeigen mehrjährige Erhebungen doch bald ein ziemlich regelmässiges Verhältniss der Wassermengen in den einzelnen Jahreszeiten; die Grössen, welche man auf diese Art erhält, sind an benachbarten Orten ungeachtet der durch Localursachen bedingten Verschiedenheit der absoluten Regenmenge, sehr nahe gleich; ebenso hat die verschiedene Höhe des Udometers über dem Boden hierauf keinen bedeutenden Einfluss.[1]

[1] Ich selbst kann hiefür einen kleinen Beleg beibringen. Bekanntlich ist durch die Höhe der Aufstellung des Regenmessers auf der Prager Sternwarte die absolute Regenmenge zu Prag bisher zu klein gefunden



(Lehrbuch der Meteorologie I. Bd., pag. 447.) Sonklar hingegen leugnet diese Art Übereinstimmung zwischen benachbarten Stationen, indem er an vier Paaren solcher Stationen grössere Abweichungen in der Vertheilung der jährlichen Regenmenge aufzuweisen im Stande ist. Abgesehen, dass von den vier Fällen noch nicht auf eine allgemeine Giltigkeit der Nichtübereinstimmung geschlossen werden könnte, ist auch leicht zu ersehen, dass in den betreffenden vier Fällen ein unstatthafter Vergleich von Mittelwerthen aus längeren Beobachtungsperioden mit solchen aus kurzen vorliegt.

Herr Jac. v. Bebber hat in seinen „Regenverhältnissen Deutschlands" (München 1877) nachzuweisen gesucht, dass die Seehöhe auf die jährliche Periode der Niederschlagsmenge keinen erheblichen Einfluss hat (pag. 48 u. 49). Da er aber in seine Höhenschichten-Gruppen alle Stationen aus den verschiedenen Regengebieten Deutschlands unterschiedslos aufgenommen, konnte der Einfluss der Höhe nicht rein hervortreten und sein Schluss lässt sich anzweifeln.

Für die Ableitung normaler Monatmittel des Regenfalls schon aus kürzeren Reihen wäre nun, wie im zweiten Theile dieser

---

worden. Fünfjährige gleichzeitige Beobachtungen im botanischen Garten zu Prag gestatteten das Maass der Verringerung in den verschiedenen Monaten festzustellen und ich habe nach den von Herrn Kostlivy in der meteorologischen Zeitschrift Bd. XIII (1878), pag. 154 festgestellten Verhältnisszahlen die Regenmengen der Sternwarte auf Wenzelsbad reducirt. Die percentische Vertheilung der Jahresmenge auf die Monate ist nun trotz der erheblichen Unterschiede der absoluten Mengen nur unwesentlich geändert worden, wie folgende Zahlen beweisen.

Vertheilung der Regenmenge auf die Monate nach den Beobachtungen von 1829/78 zu Prag.

a) Sternwarte, *b)* Reducirt auf Wenzelsbad.

	a	*b*		*a*	*b*
December	5·7	5·3	Juni	14·7	15·4
Jänner	5·4	4·9	Juli	13·0	12·8
Februar	4·7	4·5	August	11·8	11·7
März	5·9	6·0	September	7·9	7·9
April	7·4	8·1	October	5·9	5·8
Mai	10·8	11·1	November	6·6	6·6

Jahressumme im einfachen Mittel 407, reducirt auf Wenzelsbad 469.

Untersuchungen gezeigt werden wird, die Constatirung einer genügenden Übereinstimmung der Jahresperiode der Niederschläge an benachbarten Orten von entscheidender Wichtigkeit. Darum lag mir sehr viel daran, diese Übereinstimmung oder ihr Gegentheil zur möglichsten Evidenz zu bringen, und zwar nicht blos durch Vergleich von Gruppenmitteln, sondern durch directen Vergleich jeder Station mit ihren Nachbarstationen.

Dazu eignen sich aber die Monatsummen des Niederschlags selbst nur wenig, wegen der so verschiedenen, absoluten Grösse derselben. Hingegen ist die vielfach übliche Methode, die Monatsummen als Bruchtheile oder Procente der Jahressumme darzustellen hiezu sehr geeignet. Geht die örtliche Steigerung der Niederschläge derart vor sich, dass sie das ganze Jahr im gleichen Verhältnisse stattfindet, der Localeinfluss also durch einen constanten Factor ausgedrückt werden kann, dann wird das Verhältniss jeder mittleren Monatsumme zur mittleren Jahressumme von diesem Localeinflusse frei und muss darum für grössere Strecken dasselbe sein.

Aus diesem Grunde habe ich alle Monatsummen in Procente der Jahressumme umgerechnet und derart tabellarisch zusammengestellt, dass die benachbarten Stationen nebeneinander zu stehen kommen. Man kann mittelst dieser Tabellen nun sehr leicht die Übereinstimmungen, wie die Abweichungen in der Vertheilung der Niederschläge auf die Monate an benachbarten Stationen beurtheilen.

Charles Schott hat in dem von der Smithsonian Institution herausgegebenen Werke: „Tables and results of the precipitation, in rain and snow, in the United States" (Washington 1872) zur bequemeren Darstellung der jährlichen Periode die einzelnen Monatsummen durch die mittlere Monatsumme dividirt, und diese Quotienten zu weiteren Vergleichen und Ableitung von Gruppenmitteln benützt. Diese Quotienten haben aber keine an sich klare Bedeutung und leichte Verwendbarkeit, wie die Procente der Jahresmengen, denn es ist ganz ungebräuchlich aus den zwölf Monatsummen des Niederschlages einen Mittelwerth abzuleiten.

Es lässt sich gegen die Procentrechnung nur der eine Vorwurf erheben, dass die Monatsummen sich auf Perioden von ungleicher Dauer (die bürgerlichen Monate) beziehen, also z. B. der

Februar auch bei ganz gleichmässiger Regenvertheilung, einen geringeren Procentsatz der Jahressumme erhalten müsste, als der März und andere Monate. Da man sich aber dieses immer sehr kleinen Fehlers (es entfallen auf zwei Tage zu dieser Jahreszeit etwa 2—4 Zehntel Procent der Jahressumme), der sich nöthigenfalls auch corrigiren lässt, leicht bewusst bleibt, kann er durchaus nicht zu Irrthümern verleiten. Der Vergleich der Regenvertheilung an benachbarten Orten wird aber dadurch überhaupt nicht gestört.

Ein Einwurf anderer Art aber könnte noch gegen meine Resultate erhoben werden, das ist, dass ich die an einem Orte angestellten Regenmessungen aus den verschiedensten Perioden in Ein Mittel vereinigt und ebenso Mittelwerthe aus älteren Perioden direct neben jene aus ganz neuen hingestellt habe. Es könnte dies unstatthaft sein, erstlich, weil die älteren Messungen des Niederschlags gewisser Unvollkommenheiten wegen, wie dies bei den Messungen der Temperatur und des Luftdruckes in der That nur mit grösster Vorsicht geschehen darf, sich nicht unmittelbar mit den neueren zu einem Mittel verschmelzen lassen, und zweitens weil möglicherweise die jährliche Vertheilung der Niederschläge in verschiedenen längeren Perioden Abänderungen und Abweichungen unterliegen dürfte.

Was die Bedenken ersterer Art anbelangt, so treffen sie nur die absolute Grösse der Niederschlagsmenge, nicht aber oder doch nur in zu vernachlässigendem Maasse, die Quotienten der Monat summen getheilt durch die Jahressumme. Beweise hiefür finden sich in den folgenden Tabellen, deren Hauptzweck es jedoch ist, den zweiten Einwurf zu beseitigen, dass die jährliche Periode der Niederschläge in verschiedenen Zeiträumen eine merklich verschiedene sein könnte. Ich habe alle längeren Reihen von Regenmessungen in Österreich und ausserdem jene von Mailand in Theilperioden zerlegt und für jede derselben die Vertheilung der Niederschläge auf die Monate durch Procente ausgedrückt. Auf diese Weise ist die folgende Tabelle (I) entstanden.

Tabelle I.

Jährliche Vertheilung der Niederschläge in verschiedenen Perioden.

	Bodenbach		Prag			Deutschbrod		Brünn	
	1828/47 20	1850/70 21	1804/28 25	1829/47 19	1848/73 26	1829/47 18	1848/70 22	1848/62 15	1863/78 16
Dec.	8	8	5	6	5	7	6	5	7
Jän.	7	5	5	6	5	7	5	6	5
Febr.	5	8	4	3	5	4	6	4	6
März	7	8	6	5	6	6	6	6	7
April	6	6	7	8	8	7	8	6	6
Mai	9	9	11	12	11	10	10	12	11
Juni	13	12	16	15	15	13	14	13	12
Juli	14	12	12	15	12	13	12	11	10
Aug.	10	12	14	10	13	12	14	15	14
Sept.	7	6	8	9	7	8	7	7	6
Oct.	7	6	6	5	6	6	6	7	7
Nov.	7	8	6	6	7	7	6	8	9
Jahr	649	641	357	423	407	685	517	504	504

	Lemberg		Wien		Kremsmünst.		Klagenfurt		
	1824/41 18	1852/70 19	1845/61 17	1862/78 17	1820/48 29	49/78 30	1813/28 16	1829/53 25	1854/78 25
Dec.	6	6	5	8	6	6	6	5	7
Jän.	5	6	6	6	6	5	4	4	4
Febr.	3	6	5	7	6	5	3	5	3
März	6	8	6	8	7	7	4	5	7
April	6	7	8	6	6	8	5	8	7
Mai	13	10	11	11	9	10	10	9	10
Juni	16	14	13	10	13	11	12	11	11
Juli	14	13	11	11	14	13	14	13	12
Aug.	12	11	13	11	12	14	13	12	11
Sept.	7	7	8	7	8	8	10	10	10
Oct.	6	6	7	8	7	6	11	10	10
Nov.	6	6	7	7	6	7	8	8	8
Jahr	651	718	579	612	911	1034	898	994	974

	Triest			Mailand			
	1841/60 20	1861/75 15	1841/79 38 1/2	1764/88 25	1789/1813 25	1814/38 25	1839/63 25
December....	6	7	7	9	8	7	6
Jänner.......	6	7	6	7	7	7	5
Februar	6	5	6	7	5	6	6
März	5	7	6	7	6	6	6
April........	7	6	7	8	8	8	8
Mai	10	8	9	10	10	10	11
Juni.........	7	10	8	8	9	8	7
Juli	7	6	7	7	7	8	7
August......	8	8	8	8	6	10	9
September ...	11	11	11	9	9	9	10
October	16	15	15	10	12	12	14
November ...	11	10	10	10	13	9	11
Jahr	1146	1022	1114	922	980	1009	1059

Man ersieht aus diesen Zahlenreihen, dass innerhalb der Periode, aus welcher die von mir benutzten Messungen stammen, kaum grössere Änderungen in der jährlichen Periode der Niederschläge eingetreten sein können, als sie den wahrscheinlichen Fehlern der Mittelwerthe und der wie es scheint in der ältern Zeit noch mehr unvollkommenen Schneemessung im Winter (wodurch das Sommermaximum erhöht wird) zugeschrieben werden dürfen. Auf letzteren Umstand kann aber weder die scheinbare Abnahme der Sommerregen in Klagenfurth zurückgeführt werden, noch die Abnahme der Winterniederschläge in Mailand; beide Erscheinungen verdienen Beachtung, falls sie nicht durch Änderungen in der Methode der Messung und Aufstellungsart des Regenmessers erklärt werden könnten.

Eine kurze Übersicht ist durch folgende Zahlen gegeben.

1. Änderung der Winterniederschläge in Procenten.

Periode[1]	I	II	III	IV	Diff.
Bodenbach	20	21	—	—	+1
Prag	14	15	15	—	+1

[1] Diese Perioden sind aber, wie sich aus Tabelle I ergibt, nicht gleichzeitige für die verschiedenen Stationen.

Periode	I	II	III	IV	Diff.
Deutschbrod....	18	17	—	—	—1
Brünn.........	15	18	—	—	+3
Lemberg.......	14	18	—	—	+4
Wien	16	21	—	—	+5
Kremsmünster ..	18	16	—	—	—2
Klagenfurth	13	14	14	—	+1
Triest.........	18	19	—	—	+1
Mailand	23	20	20	17	—6

Man kann aus diesen Zahlenfolgen schliessen, dass die relative Menge der Winterniederschläge ausser bei Mailand keine reelle Änderung erlitten haben dürfte. Die kleine scheinbare Zunahme, die im Laufe der Zeit für die meisten Stationen sich ergeben hat, darf unbedenklich der grösseren Genauigkeit der Schneemessung zugeschrieben werden.

2. Änderung der Sommerniederschläge in Procenten.

Periode	I	II	III	IV	Diff.
Bodenbach.....	37	36	—	—	—1
Prag..........	42	40	40	—	—2
Deutschbrod....	38	40	—	—	+2
Brünn.........	39	36	—	—	—3
Lemberg.......	42	38	—	—	—4
Wien..........	37	32	—	—	—5
Kremsmünster ..	39	38	—	—	—1
Klagenfurth	39	36	34	—	—5
Triest.........	22	24	23	—	+1
Mailand	23	22	26	23	0

Fast alle Stationen zeigen in der späteren Periode eine geringere relative Menge der Sommerregen und der Unterschied ist für manche derselben wohl grösser als der wahrscheinliche Fehler. Dessenungeachtet glaube ich, dass man bei dem gegenwärtig vorliegenden Beobachtungsmateriale immer noch besser thut, alle Beobachtungsresultate Eines Ortes in Ein Mittel zu vereinigen, als die jährliche Periode aus kurzen, aber für alle Stationen gleichzeitigen Messungen ermitteln zu wollen.

Ich lasse nun die Tabelle (III) mit der procentischen Regenvertheilung an allen Stationen folgen. Die Rechtfertigung darüber

dass ich nur ganze Zahlen, d. i. den Quotienten nur bis zur zweiten Decimale mitgetheilt habe, liegt in den Resultaten des zweites Theiles meiner Untersuchung über die Sicherheit der Monatmittel des Regenfalles, abgeleitet aus einer gewissen Zahl von Beobachtungsjahren. Ich habe aber überall die Zehntel-Procente berechnet und darnach, wo nöthig, die Einheiten corrigirt. Die Zehntel der Procente konnte ich später noch bei Bildung der Gruppenmittel mehrfach verwerthen. Ihre Weglassung aus der grossen Tabelle hat die Übersichtlichkeit derselben ungemein erhöht, ohne der thatsächlichen Genauigkeit Eintrag zu thun.

Obgleich die Stationen nach ihrer gegenseitigen Lage geordnet sind und nach Länge oder Breite fortschreiten, in ihrer Folge möglichst natürliche Gruppen bildend, habe ich es doch auch für nützlich erachtet, ein Stationsverzeichniss mit Angabe der geographischen Coordinaten als Tabelle II vorauszuschicken. Die Rubrik „Beobachtungsperiode" ist von selbständiger Wichtigkeit, weil sie gestattet, die Resultate späterer Beobachtungsreihen mit meinen Mitteln zu vereinigen, ohne auf die Originalquellen zurückgehen zu müssen. Bei einigen Stationen mit kürzeren Beobachtungsreihen sind auch die Messungen des Jahres 1879 bis Mai oder Juni (bei Görz und Fiume bis September incl.) noch aufgenommen worden.

Aus der Durchsicht der Tabelle III ergibt sich mit grosser Evidenz die schon von Kämtz für die Jahreszeiten vermuthete Übereinstimmung der Regenvertheilung an benachbarten Orten auch für die Monate. Das Verhältniss der mittleren Monatsumme der Niederschläge an jedem Orte zur Jahresmenge desselben bleibt für einen grösseren Umkreis sehr nahe das Gleiche, trotz bedeutender örtlichen Verschiedenheiten der absoluten Regenmengen. Die zunehmende Seehöhe scheint, so weit unsere Beobachtungen gegenwärtig reichen, nur im Mittelgebirge einen erheblichen Einfluss auf die Regenvertheilung über das Jahr zu nehmen. Ich mache auf diese Besonderheit schon jetzt aufmerksam, weil gerade die ersten Reihen von Stationen, die böhmischen, grössere Abweichungen untereinander zeigen, als sie sonst noch bei gleich benachbarten Stationen vorkommen, und so den eben ausgesprochenen wichtigen, im Allgemeinen giltigen Satz verdunkeln könnten. Die locale Steigerung oder Minderung der

Tabelle II.

Übersicht jener Orte in Österreich-Ungarn (und einiger Grenzorte), von denen bis Ende 1878 längere Reihen von Regenmessungen vorlagen.

Ort	Land	E. Länge Gr.	Nördl. Breite	Seehöhe Meter	Beob. Periode	Zahl der Jahre
Rumburg	Böhmen	14°33'	50°57'	386	1818/27	10
Bodenbach	"	14 12	50 46	140	1829/78	50
Böhm.-Leipa ...	"	14 32	50 41	271	1852/78 U.[1]	24
Weisswasser ...	"	14 48	50 30	304	1865/78	14
Leitmeritz	"	14 8	50 32	182	1840/50, 73/78 U.	17
Lobositz	"	14 3	50 31	161	1866/78	13
Oberleitensdorf .	"	13 37	50 36	300	1867/78	$11\frac{1}{3}$
Schössl	"	13 31	50 28	330	1841/65	23
Eger	"	12 22	50 5	455	1863/79	16
Tepl	"	12 52	49 59	668	1817/21, 28/32 76/78	13
Pilsen	"	13 23	49 45	319	1828/74 U.	$27\frac{1}{2}$
Březnitz	"	13 57	49 33	460	1825/33	9
Schüttenhofen ..	"	13 31	49 14	461	1820/25 74/78	$10\frac{1}{2}$
Rehberg	"	13 28	49 5	848	1818, 20, 30/45	17
Duschlberg	Baiern	13 43	48 48	902	1868/78	$10\frac{2}{3}$
Hohenfurth	Böhmen	14 19	48 37	577	1818, 1829/43	16
Krumau	"	14 19	48 49	507	1832/41 67/78	21
Budweis	"	14 28	48 58	425	1828/31 62/78 U.	12
Frauenberg	"	14 27	49 3	388	1857/67	$10\frac{1}{3}$
Prag	"	14 25	50 5	202	1829/78	50
Smečna	"	14 2	50 11	374	[1]1830/47 U.	17
Pürglitz	"	13 52	50 2	333	1840/57	$17\frac{1}{2}$
Czaslau	"	15 22	49 57	275	47/72 74/78 U.	27
Deutschbrod ...	"	15 35	49 36	406	1829/70 U.	40
Hohenelbe	"	15 37	50 38	489	1818/49	32
Trautenau	"	15 55	50 34	442	1854/78 U.	10
Königgrätz	"	15 50	50 13	224	1819/50 U.	30
Senftenberg	"	16 27	50 5	433	1845/69 U.	20
Landskron	"	16 37	49 55	358	1818/40	22
Mähr. Schönberg	Mähren	16 59	49 58	341	1865/79	$13\frac{2}{3}$
Datschitz	"	15 26	49 5	464	1864/72 77/79	11
Nicolsburg	"	16 38	48 49	219	1854/58 1864 U.	5
Grussbach	"	16 28	48 50	176	1874/79	5
Brünn	"	16 36	49 11	232	1848/78	31
Kremsier	"	17 23	49 18	185	1858/67	$8\frac{2}{3}$

[1] Ein den Jahreszahlen beigesetztes U. bedeutet, dass die Beobachtungen unterbrochen worden sind, oder Lücken innerhalb des Jahres aufweisen.

Ort	Land	E. Länge v. Gr.	Nördl. Breite	Seehöhe Meter	Beob. Periode	Zahl der Jahre
Prerau	Mähren	17°27'	49°27'	215	1874/79	5
Rottalowitz	"	17 41	49 21	468	1865/76	11 1/6
Bistritz a. H.	"	17 40	49 24	333	1872/79	7 1/2
Speitsch	"	17 48	49 32	365	1867/77	10
Hochwald	"	18 13	49 36	306	1861/78 U.	15 3/4
Barzdorf	Schlesien	17 6	50 25	258	1868/79	11
Troppau	"	17 53	49 46	260	1857/70 76/79 U.	14 1/6
Oderberg	"	18 22	49 54	216	1852/64	11 1/2
Teschen	"	18 38	49 45	302	1858/73	15
Bielitz/Biala	"	19 3	49 49	344	1859/78 U.	16
Wadowice	Galizien	19 30	49 53	268	1835/38 70/77	10 1/6
Macow	"	19 41	49 44	357	1868/73	5 1/3
Krakau	"	19 57	50 4	220	1849/79	29
Bochnia	"	20 27	49 58	226	1859/63 68/77	12 1/3
Jodlownik	"	20 14	49 46	344	1867/78	9 1/2
Kolaczyce	"	21 26	49 48	232	1868/78	10 1/3
Dobrzéchow	"	21 45	49 52	240	1868/78	10 1/3
Rzeszow	"	22 0	50 3	214	1853/75 U.	19
Jaroslav	"	22 21	50 1	204	1869/78	9
Lemberg	"	24 2	49 50	298	1824/41 1852/78	44 3/4
Zlozow	"	24 55	49 48	273	1864/78	15
Tarnopol	"	25 23	49 35	304	1862/78	17
Drohobycz	"	23 30	49 21	234	1866/78	8 1/3
Stanislau	"	24 42	48 55	267	1840/54 1877/78	16 1/2
Kolomyja	"	25 3	48 32	290	1871/78	7 2/3
Czernowitz[1]	Bukowina	26 1	48 17	257	1852/73 U.	16
Wallend.-Bistritz	Siebenb.	24 33	47 7	350	1853/78 (75 fehlt)	25
Sächs. Regen	"	24 39	46 47	370	1857/78 U.	10 2/3
Klausenburg	"	23 34	46 45	360	1865/78 U.	13 2/3
Schässburg	"	24 52	46 13	340	1856/77	20
Mediasch	"	24 22	46 9	270	1857/67 70/74	15
Hermannstadt	"	24 9	45 47	410	1851/78	28
Kronstadt	"	25 31	45 39	590	1852/74	18 2/3
Bukarest	Rumänien	26 5	44 25	88	1864/70	6 1/2
Alt-Arad	Ungarn	21 17	46 11	140	1866/76	10
Szegedin	"	20 9	46 15	90	1854/61 65/78	20 1/2
Debreczin	"	21 38	47 31	124	1853/78	24 3/4
Nyiregyháza	"	21 43	47 57	120	1866/78	10 1/2
Erlau	"	20 23	47 54	180	1861/67 1871/78	14 1/3
Budapest	"	19 2	47 30	153	1842/46 1853/78	28 1/2
Martinsberg	"	17 46	47 33	280	1857/60 74/78	9

[1] In der Tabelle der Procente damit vereinigt die 5jährige Beobachtungsreihe zu Sereth 1874/78 (727 Mm.) 26° 4' E 47° 58' N 340 Meter.

Ort	Land	E. Länge v. Gr.	Nördl. Breite	Seehöhe Meter	Beob. Periode	Zahl der Jahre
Komorn	Ungarn	18° 8'	47°45'	116	1857/77 U.	14½
Gran	„	18 44	47 46	116	1852/60 70/73	12⅓
Leva	„	18 36	48 13	163	1866/78	12⅓
Neutra	„	18 5	48 19	170	1857/78	18
Nedanocz	„	18 17	48 36	190	1866/79	13
Schemnitz	„	18 54	48 27	610	1853/60 65/78	21
Losoncz	„	19 40	48 19	200	1864/77	11½
Rosenau	„	20 33	48 36	290	1857/71 76/78	13⅔
Neusohl	„	19 9	48 44	370	1855, 59/62 68/69 71/78 U.	13
Árva váralja	„	19 21	49 16	500	1864/78	14⅓
Poronin	Galizien	20 0	49 20	740	1867/78	9¾
Kesmark	Ungarn	20 26	49 8	640	1853/67 75/78	19½
Leutschau	„	20 39	49 1	530	1853/67 73/74	16½
Eperies	„	21 15	49 0	260	1870/78	9
Steinamanger	„	16 37	47 14	210	1865/69 74/78	8⅔
Oberschützen	„	16 16	47 18	360	1859/70	12
Ödenburg	„	16 35	47 41	220	1865/78	13¾
Ung. Altenburg	„	17 16	47 53	130	1859/78	19⅙
Pressburg	„	17 6	48 9	150	1853/78	24
Wien	N. Österr.	16 22	48 14	200	1845/78	34
Wr. Neustadt	„	16 15	47 49	270	1857/74	17½
Neunkirchen	„	16 4	47 43	360	1863/69	5¾
Reichenau a. Sch.	„	15 50	47 42	480	1865/78 U.	11
Gutenstein	„	15 52	47 52	470	1873/79	6½
Scheibbs	„	15 13	48 3	330	1861/64	4
Gresten	„	15 0	47 59	420	1856/60	5
Melk	„	15 21	48 14	250	1856/59 65/69	7
S. Florian	O. Österr.	14 23	48 13	290	1864/78	15
Linz (Freinberg)	„	14 16	48 18	380	1852/78	27
Kremsmünster	„	14 8	48 4	380	1820/78	59
Kirchdorf	„	14 8	47 57	450	1856/76	20
S. Georgen	„	13 30	47 56	560	1859/78	16
Salzburg	Salzburg	12 59	47 48	420	1847/78	30
Ischl	O. Österr.	13 36	47 43	470	1858/78	21
Alt-Aussee	Steierm.	13 44	47 39	950	1852/78	27
Markt Aussee	„	13 46	47 37	660	1852/70 U.	15[1]
Admont	„	14 28	47 35	670	1846/78 U.	13
S. Lambrecht	„	14 18	47 4	1040	1868/78	11
Tamsweg	Salzburg	13 49	47 4	1010	1866/79 U.	11
Bad Gastein	„	13 5	47 5	1020	1859/78	19
Haller Salzberg	Tirol	11 31	47 18	1470	1838/47 U.	8

[1] Sehr lückenhaft und oft zweifelhaft.

Ort	Land	E. Länge v. Gr.	Nördl. Breite	Seehöhe Meter	Beob. Periode	Zahl der Jahre
Innsbruck	Tirol	11°19'	47°16'	600	1854/78	24¼
Bludenz	Vorarlberg	9 49	47 10	580	1856/73	17
Dornbirn	"	9 45	47 24	460	1864/70	7
Bregenz	"	9 44	47 31	410	1871/78	8
Altstätten......	Schweiz	9 32	47 23	480	1864/78	15
Marienberg	S. Tirol	10 31	46 43	1320	1858/77	20
Sulden.........	"	10 35	46 32	1830	1864/79	15
S. Martin	"	11 14	46 47	630	1861/79	17¾
Meran	"	11 7	46 40	310	1854/58 68/74	10
Botzen	"	11 21	46 30	260	1855/61 71/78	10⅓
Roveredo	"	11 3	45 52	210	1862/68	7
Riva	"	10 51	45 54	80	1869/79	10
Lardaro........	"	10 40	45 58	740	1869/79	9½
Gratz	Steierm.	15 28	47 4	340	1837/45 56/70 73/78	30
S. Paul.........	Kärnten	14 54	46 43	390	1848/78 U.	23½
Lölling	"	14 36	46 55	1100	1858/69	9½
Hüttenberg.....	"	14 32	46 56	780	1868/78	10½
Althofen	"	14 28	46 52	700	1850/65	15⅓
Klagenfurth	"	14 18	46 37	440	1813/78	66
Tiffen	"	14 3	46 42	630	1861/70	8⅓
S. Peter........	"	13 36	47 2	1220	1851/77	24
Maltein	"	13 30	46 57	820	1860/70 76/78	13⅔
Ober-Vellach ...	"	13 12	46 55	670	1852/62	9
Prägratten	Tirol	12 22	47 1	1300	1862/63 67/79	14
Sachsenburg ...	Kärnten	13 21	46 50	550	1857/76	20
Berg	"	13 8	46 45	710	1868/79	11
Lienz	Tirol	12 44	46 50	680	1854/77	22
Tröpolach	Kärnten	13 16	46 37	590	1853/67 72/78	20
Würmlach	"	12 59	46 39	710	1865/69	4
S. Jakob	"	12 54	46 41	940	1853/64	11¼
Cornat.........	"	12 51	46 41	1070	1870/79	9
Saifnitz	"	13 31	46 30	790	1853/78	25⅓
Raibl	"	13 34	46 26	980	1864/78	15
Pontafel	"	13 13	46 30	570	1869/78	10
Tolmezzo	Venetien	13 1	46 24	300	1783/1810 U.	22
Krainburg......	Krain	14 22	46 14	390	1864/69 71/79	14
Stein	"	14 37	46 13	460	1871/79	8⅓
Cilli	"	15 18	46 14	230	1852/78	26
Laibach	"	14 30	46 3	290	1852/61 64/78	24
Idria	"	14 9	46 0	850	1854/65	12
Rudolfswerth ...	"	15 10	45 48	160	1861/78	18
Gradatz........	"	15 14	45 37	180	1871/79	7½
Gottschee	"	14 52	45 38	490	1871/79	7⅔

Ort	Land	E. Länge Gr.	Nördl. Breite	Seehöhe Meter	Beob. Periode	Zahl der Jahre
Pettau	Steierm.	15°52'	46°25'	210	1864/78	15
Agram	Ungarn	15 58	45 50	157	1857/78	19½
Fünfkirchen	"	18 14	46 6	260	1854/58 1871/78	12½
Esseg	"	18 43	45 29	91	1865/70 76/78	7½
Pancsova	"	20 37	44 47	60	1859/69	10
Czakova	"	21 8	45 31	90	1862/69	8
Lugos	"	21 58	45 41	180	1858/65	8
Rucksberg	"	22 30	45 34	380	1867/78	12
Oravicza	"	21 44	45 2	270	1866/78	12½
Orsova	"	22 25	44 42	54	1860/61 1871/78	9
Udine	Italien	13 14	46 4	110	1803/42 66/77	52
Görz	Görz	13 39	45 56	94	1782/86 1856/57 69/79	16¾
Triest	Küstenl.	13 46	45 39	30	1788/1807 41/79	50½
Pirano	"	13 34	45 32	—	1785/1808	15
Fiume	"	14 27	45 19	20	1868/79	11
Zengg	"	14 54	45 0	30	1869/78	8
Pola	"	13 50	44 52	30	1863/78	15
Gospic	Militärgr.	15 22	44 33	570	1866/78	9⅔
Zara	Dalmatien	15 15	44 7	10	1854/71 u.	8⅔
Clissa	"	16 31	43 33	340	1869/78	8⅔
Lesina	"	16 29	43 11	20	1858/78	19½
Curzola	"	17 8	42 59	20	1855/63 65/69	11
Ragusa	"	18 7	42 38	15	1851/75	16
Durazzo	Albanien	19 28	41 19	7	1868/78	9¼
Valona	"	19 30	40 29	10	1855/73 U.	16
Corfù	Griechenl.	19 55	39 38	30	1853/58 1869/79	16½
Dresden	Sachsen	13 44	51 3	130	1829/78	50
Freiberg	"	13 20	50 55	410	—	42¾
Rehefeld[1]	"	13 41	50 45	690	1864/77	14
Reitzenhain[1]	"	13 13	50 34	780	1862/77	15½
Annaberg[1]	"	13 0	50 35	610	1864/77	14
Oberwiesenthal[1]	"	12 58	50 25	930	1830/34 1864/77	19
Georgengrün[1]	"	12 27	50 29	720	1862/77 U.	14⅓
Wang	Schlesien	15 37	50 46	750	1864/75	12
Clausthal	Hannover	10 21	51 48	590	1855/75	21

[1] Mittel neu berechnet nach der preussischen Statistik, die übrigen Mittel der deutschen Stationen sind dieser Quelle direct entnommen.

Tabelle III.

Jährliche Periode des Regenfalls.

Monatsummen ausgedrückt durch Procente der Jahressumme.

Station ...	Rumburg	Bodenbach	Böhm. Leipa	Weisswasser	Leitmeritz	Lobositz	Oberleitensd.	Schössl	Eger	Tepl
Seehöhe ..	390	140	270	300	180	161	300	330	455	668
Z. d. Jahre	10	50	24	14	17	13	11½	23	10½	13
December	8	8	8	9	6	8	9	4	8	8
Jänner ...	8	7	6	6	6	6	6	5	6	6
Februar ..	7	7	7	7	5	7	8	5	7	7
März	10	7	7	8	6	6	7	5	7	8
April	7	6	6	7	6	7	7	5	7	6
Mai	9	9	10	9	10	10	7	13	10	10
Juni	9	12	12	10	14	14	13	17	13	10
Juli	9	13	11	11	14	12	9	12	12	10
August ..	11	10	12	9	11	9	10	13	8	10
September	7	7	7	6	7	5	6	9	7	10
October .	5	6	6	8	8	7	8	6	7	7
November	10	8	8	10	7	9	10	6	8	8
Jahr	787	630	494	646	522	447	549	439	585	615

Station ...	Pilsen	Březnitz	Schütt.-hofen	Rehberg	Duschlberg	Hohenfurth	Krumau	Budweis	Frauenberg	Prag
Seehöhe ..	320	460	460	850	900	580	510	420	390	200
Z. d. Jahre	27½	9	10½	17	10¾	16	21	12	10½	50
December	5	10	4	9	9	4	6	5	5	5
Jänner ...	5	7	8	11	7	4	4	4	4	5
Februar ..	5	5	5	6	11	3	4	5	4	4
März	5	7	10	10	9	4	6	7	6	6
April	9	7	7	6	6	6	6	7	7	8
Mai	13	10	10	9	7	9	12	11	12	11
Juni	15	15	14	10	8	15	13	13	14	15
Juli	11	9	11	10	8	15	16	14	15	13
August...	12	11	12	7	10	16	12	15	15	12
September	7	6	8	6	7	10	8	9	8	8
October ..	7	4	5	6	8	7	7	5	5	6
November	6	9	6	10	10	7	6	5	5	7
Jahr	504	677	765	[887]	1213	751	606	669	473	469

Station …	Smečna	Pürglitz	Czaslau	Deutschbrod	Hohenelbe	Trautenau	Königgrätz	Senftenberg	Landskron	Mährisch-Schönberg
Seehöhe . .	370	330	280	410	490	440	220	430	360	340
Z. d. Jahre	17	$17\frac{1}{2}$	27	40	32	10	30	20	22	$13\frac{3}{4}$
December	7	4	5	7	10	6	7	8	8	9
Jänner …	7	5	5	6	10	7	7	7	7	6
Februar . .	3	4	6	5	7	6	5	8	5	9
März … .	6	4	6	6	8	8	6	7	7	8
April ….	7	7	9	7	7	7	8	7	6	6
Mai ……	12	13	8	10	7	9	10	7	9	8
Juni …..	13	16	14	14	9	9	13	11	13	12
Juli……	13	14	14	12	9	12	10	11	12	10
August . .	10	13	13	13	9	13	13	13	10	9
September	10	7	7	7	7	9	8	7	8	6
October . .	5	7	6	6	8	7	6	6	6	8
November	7	6	7	7	9	7	7	8	9	9
Jahr …..	482	489	457	600	963	[604]	661	795	745	651

Station …	Datschitz	Nikolsbg. Grussbach	Brünn	Kremsier Prerau	Rottalowitz	Bistritz a. H.	Speitsch	Hochwald	Barzdorf	Troppau
Seehöhe . .	464	200	232	200	468	383	365	306	258	260
Z. d. Jahre	11	10	31	14	11	$7\frac{1}{2}$	10	$15\frac{3}{4}$	11	14
December	8	7	6	6	8	6	8	6	7	6
Jänner …	5	4	6	5	6	3	5	4	5	3
Februar . .	5	6	5	5	6	5	6	5	5	4
März …..	7	6	6	7	8	6	6	7	7	6
April ….	8	5	6	6	7	7	8	7	9	8
Mai ……	9	13	11	10	10	14	12	11	11	10
Juni …..	14	11	13	13	11	14	10	13	11	15
Juli……	11	13	11	11	10	12	14	13	12	12
August…	14	15	14	16	10	13	11	13	12	14
September	6	7	7	8	7	8	6	8	7	10
October . .	6	7	7	7	9	6	8	7	7	6
November	7	6	8	6	8	6	6	6	7	6
Jahr …..	562	457	504	—	816	599	577	786	599	603

Station ...	Oderberg	Teschen	Bielitz-Biala	Wadowice	Makow	Krakau	Bochnia	Jodlownik	Kolaczyce	Dobrze-chow
Seehöhe ..	216	302	344	268	357	220	226	344	232	240
Z. d. Jahre	11½	15	16	10	5⅓	29	12⅓	9½	10⅓	10⅓
December	5	6	7	7	5	6	6	6	6	6
Jänner ...	4	5	5	4	4	4	6	4	5	4
Februar ..	4	6	6	6	3	5	6	4	6	4
März	6	7	7	8	4	6	5	7	6	6
April	7	6	8	8	9	7	8	9	8	8
Mai	9	9	10	12	10	10	10	11	11	11
Juni	13	12	13	11	14	13	14	12	13	12
Juli	14	12	12	13	16	14	13	13	14	14
August ..	14	14	11	9	14	13	13	12	13	12
September	9	9	9	10	8	9	8	9	9	10
October ..	8	7	6	6	7	7	5	7	6	7
November	7	7	6	6	6	6	6	6	6	6
Jahr	565	708	792	1052	846	630	741	854	728	677

Station ...	Rzeszow	Jaroslav	Lemberg	Zlozow	Tarnopol	Drohobycz	Stanislau	Kolomyja	Czernowitz Sereth
Seehöhe ..	214	204	298	273	304	234	267	290	300
Z. d. Jahre	19	9	44¼	15	17	8⅓	16½	7⅔	21
December	6	7	6	6	6	4	5	5	5
Jänner ...	5	5	6	5	4	4	4	5	4
Februar ..	6	4	5	6	5	3	4	5	5
März	7	5	7	6	7	6	5	6	7
April	8	8	7	7	7	7	7	6	7
Mai	10	12	11	10	11	12	11	15	12
Juni	11	13	14	14	14	18	14	17	16
Juli	15	14	14	13	14	17	15	14	14
August ..	13	11	11	11	11	10	13	10	13
September	8	10	7	10	8	8	9	7	7
October ..	6	5	6	6	7	6	8	6	5
November	5	6	6	6	6	5	5	4	5
Jahr	598	670	684	668	574	934	637	745	[650]

Station ...	Bistritz (Wallend.)	Sächsisch-Regen	Klausenburg	Schässburg	Mediasch	Hermannstadt	Kronstadt	Bukarest-Rustschuk	Alt-Arad	Szegedin
Seehöhe ..	350	370	360	340	270	410	590	70	140	90
Z. d. Jahre	25	$10\frac{2}{3}$	$13\frac{2}{3}$	20	15	28	$18\frac{1}{3}$	$9\frac{1}{2}$	10	$20\frac{1}{2}$
December	7	7	6	6	5	5	6	6	9	9
Jänner ...	5	4	5	3	4	3	4	5	7	7
Februar ..	5	5	5	5	4	4	4	4	5	5
März	8	7	6	7	6	6	6	7	6	6
April	7	8	7	8	8	8	7	8	6	8
Mai	12	13	12	14	13	12	12	10	12	12
Juni	14	13	11	17	17	18	16	11	15	12
Juli	11	12	13	13	15	16	15	12	8	10
August ..	11	11	14	10	11	11	9	16	11	10
September	7	6	9	7	7	7	9	7	5	6
October ..	6	7	7	5	5	5	6	5	9	6
November	7	7	5	5	5	5	6	9	7	9
Jahr	698	649	504	699	643	659	761	[597]	601	515

Station ...	Debreczin	Nyiregyháza	Erlau	Budapest	Martinsberg	Komorn	Gran	Leva	Neutra	Nedanocz
Seehöhe ..	124	120	180	150	280	116	116	160	170	190
Z. d. Jahre	$24\frac{2}{3}$	$10\frac{1}{3}$	$14\frac{1}{2}$	$28\frac{1}{2}$	9	$14\frac{1}{2}$	$12\frac{1}{3}$	$12\frac{1}{2}$	18	13
December	8	8	7	8	11	9	8	9	9	9
Jänner ...	7	7	5	7	5	5	6	7	5	6
Februar ..	5	5	4	5	5	6	4	6	6	8
März	7	6	7	7	6	8	4	7	8	7
April	6	6	9	6	8	7	7	7	7	7
Mai	10	10	10	12	11	9	12	9	10	10
Juni	13	15	14	11	8	13	11	12	11	10
Juli	13	11	12	10	10	9	10	8	9	9
August ..	10	9	9	9	9	11	11	10	11	10
September	5	8	7	7	9	6	7	7	7	6
October ..	8	7	8	8	9	8	10	8	9	9
November	8	8	8	10	9	9	10	10	8	9
Jahr	625	606	504	527	599	577	534	571	538	598

Station ...	Schemnitz	Losonz	Rosenau	Neusohl	Árva váralja	Poronin	Kesmark	Leutschau	Eperies
Seehöhe ..	610	200	290	870	500	740	640	530	260
Z. d. Jahre	21	$11\frac{1}{2}$	$13\frac{2}{3}$	13	$14\frac{1}{3}$	$9\frac{1}{4}$	$19\frac{1}{2}$	$16\frac{1}{3}$	9
December	10	10	8	9	8	6	6	6	6
Jänner ...	6	8	5	7	5	4	4	5	4
Februar ..	7	6	2	5	7	4	4	5	3
März	7	7	7	8	7	7	6	6	4
April	6	6	7	6	6	7	7	6	8
Mai	9	9	10	10	9	12	11	11	10
Juni	10	11	12	10	10	12	15	15	15
Juli......	9	9	13	9	12	15	16	15	16
August..	10	9	12	8	12	14	13	11	13
September	7	5	7	9	9	9	7	8	8
October ..	9	10	10	9	7	5	6	6	7
November	10	10	7	10	8	5	5	6	5
Jahr	870	477	58	864	881	937	577	639	643

Station ...	Steinamanger	Oberschützen	Ödenburg	Ungarisch-Altenburg	Pressburg	Wien	Wiener-Neustadt	Neunkirchen	Reichenau a. Sch.	Guttenst. Scheibs Gresten
Seehöhe ..	210	360	220	130	150	200	270	360	480	400
Z. d. Jahre	$8\frac{2}{3}$	12	$13\frac{3}{4}$	$19\frac{1}{6}$	24	34	$17\frac{1}{3}$	$5\frac{3}{4}$	11	15
December	8	6	10	9	9	7	6	5	7	6
Jänner ...	5	4	6	6	6	6	4	4	6	5
Februar ..	4	2	5	5	7	6	5	5	6	5
März	7	5	7	7	8	7	6	9	8	7
April	7	6	6	7	6	7	7	7	8	7
Mai	8	10	8	10	10	11	11	11	11	11
Juni	12	13	12	11	11	11	13	13	8	12
Juli	13	15	12	9	9	11	13	15	13	13
August ..	13	16	12	11	10	12	15	14	13	12
September	7	10	7	9	7	8	8	9	7	9
October ..	11	7	8	8	7	7	5	3	7	6
November	5	6	7	8	10	7	7	5	6	7
Jahr	620	702	704	538	575	595	582	744	1127	[1016]

Station...	Melk	Sanct Florian	Linz Freinbg.	Kremsmünster	Kirchdorf	S. Georgen	Salzburg	Ischl	Alt-Aussee	Markt Aussee
Seehöhe..	250	290	380	380	450	560	420	470	950	660
Z. d. Jahre	7	15	27	50	20	16	30	21	27	15
December	5	7	7	6	7	6	5	7	7	9
Jänner...	8	5	6	5	5	5	4	6	6	9
Februar..	3	6	6	5	5	7	5	6	7	7
März.....	6	8	7	6	7	8	6	8	8	7
April....	7	7	7	8	9	8	8	8	8	6
Mai......	14	11	10	10	10	9	10	9	9	8
Juni.....	12	10	11	12	11	11	13	11	11	10
Juli.....	16	12	13	14	13	12	15	13	12	12
August..	15	12	12	13	12	12	13	13	12	13
September	8	9	9	8	8	9	9	8	8	7
October..	5	5	5	7	6	6	6	5	5	7
November	6	8	7	6	7	7	6	6	7	5
Jahr.....	611	814[1]	753	996	1176[2]	1152	1158	1625	1971	1468

Station...	Admont	S. Lambrecht	Tamsweg	Bad Gastein	Haller Salzbg.	Innsbruck	Bludenz	Dornbirn Bregenz	Altstätten
Seehöhe..	670	1040	1010	1020	1470	600	580	430	480
Z. d. Jahre	13	11	11	19	8	24⅓	17	15	15
December	6	8	7	7	5	7	6	6	7
Jänner..	6	4	5	4	10	5	5	5	5
Februar..	5	3	5	4	6	4	3	5	5
März.....	7	5	6	6	8	7	8	8	7
April....	5	6	8	6	8	8	9	8	9
Mai......	9	9	9	8	9	9	9	9	9
Juni.....	13	13	10	11	11	12	12	13	12
Juli......	14	13	12	13	12	13	13	12	12
August..	14	15	14	15	11	12	13	12	12
September	8	9	11	10	8	10	9	8	7
October..	7	8	6	8	8	6	8	7	8
November	6	7	7	8	4	7	5	7	7
Jahr.....	1144[3]	920	707	1070	1250	872	1197	[1480]	1337

[1] Reducirt auf die 27jährige Reihe zu Linz.
[2] Reducirt auf die 50jährige Beobachtung zu Kremsmünster.
[3] Nach Ausschliessung der sehr zweifelhaften Messungen 1856 u. 1857.

Station ...	Marienberg	Sulden	S. Martin	Meran	Bozen	Roveredo	Riva	Lardaro	Graz	S. Paul
Seehöhe ..	1320	1830	630	310	260	210	80	740	340	390
Z. d. Jahre	20	15	17¾	10	10⅓	7	10	9½	30	23½
December	6	5	5	9	5	4	9	8	5	5
Jänner ...	6	4	5	2	3	7	4	4	4	4
Februar ..	4	3	2	2	4	3	5	3	3	3
März	6	6	6	5	5	11	6	6	5	5
April	7	7	9	5	8	7	11	12	6	6
Mai	9	9	10	12	12	10	11	13	11	11
Juni	9	12	11	13	10	11	10	9	13	13
Juli	12	13	10	10	14	7	8	10	14	15
August ...	12	15	13	9	10	8	9	9	14	12
September	11	10	10	9	9	9	7	6	10	10
October ..	10	10	10	16	11	12	10	10	8	10
November	8	6	9	8	9	11	10	10	7	6
Jahr	707	869	1060	689	752	972	1150	1405	792	737

Station ...	Lölling	Hüttenberg	Althofen	Klagenfurth	Tiffen	S. Peter	Maltein	Ober-Vellach	Prägratten	Sachsenburg
Seehöhe ..	1100	780	700	440	630	1220	820	670	1300	550
Z. d. Jahre	9½	10½	15⅓	66	8⅓	24	13⅔	9	14	20
December	5	5	3	6	3	5	5	4	7	6
Jänner ...	4	1	3	4	5	3	6	5	6	5
Februar ..	2	2	3	4	3	2	3	3	4	2
März	5	4	4	5	6	4	5	4	6	5
April	6	6	7	7	6	7	6	5	7	6
Mai	11	10	10	10	9	10	10	10	9	11
Juni	14	14	13	11	14	11	12	11	10	11
Juli	14	15	15	13	15	13	12	12	12	10
August ...	15	15	14	12	13	14	13	12	12	12
September	10	13	10	10	12	13	13	10	10	12
October ..	9	9	11	10	8	12	8	16	8	11
November	5	6	7	8	6	6	7	8	9	9
Jahr	732	785	699	961	1049	1037	835	864	961	757

Station ...	Berg	Lienz	Tröpolach	Würmlach	S. Jakob	Cornat	Saifnitz	Raibl	Pontafel	Tolmezzo
Seehöhe ..	710	680	590	710	940	1070	790	980	570	330
Z. d. Jahre	11	22	20	4	$11\frac{1}{4}$	9	$25\frac{1}{3}$	15	10	22
December	8	7	8	3	5	6	7	8	9	8
Jänner ...	3	5	5	9	4	4	5	6	4	7
Februar ..	5	3	4	2	4	6	4	4	3	6
März	5	6	6	9	6	7	8	8	8	6
April	10	7	7	10	6	9	7	9	8	7
Mai	9	10	10	9	12	10	10	8	11	7
Juni	11	11	8	9	9	10	9	8	9	9
Juli	10	11	10	10	12	10	10	8	9	9
August ..	10	12	9	10	9	10	10	9	9	7
September	8	9	10	8	13	7	10	9	8	9
October ..	11	11	13	13	12	11	11	12	11	11
November	10	8	10	8	8	10	9	11	11	14
Jahre	1314	829	1396	1712	986	1496	1441	2183	1870	2421

Station ...	Krainburg	Stein	Cilli	Laibach	Idria (S. Magdal.)	Rudolfs-werth	Gradatz	Gottschee	Pettau	Agram
Seehöhe ..	390	460	230	290	850	160	180	490	210	160
Z. d. Jahre	14	$8\frac{1}{3}$	26	24	12	18	$7\frac{1}{2}$	$7\frac{3}{4}$	15	$19\frac{1}{2}$
December	8	8	7	8	6	7	9	9	9	7
Jänner ...	6	4	5	6	6	6	5	6	6	5
Februar ..	6	5	4	6	4	5	5	7	5	5
März	9	6	8	7	9	8	7	7	8	7
April	8	8	7	6	6	7	8	9	7	7
Mai	9	10	9	9	11	9	10	10	8	10
Juni	8	11	11	9	8	11	9	9	10	11
Juli	8	8	10	8	6	9	8	7	9	9
August...	9	9	10	9	7	9	7	6	11	9
September	11	12	11	10	10	10	12	11	9	9
October ..	10	10	10	13	14	10	11	10	10	11
November	8	9	8	9	13	9	9	9	8	10
Jahr	1468	1411	1109	1423	1647	1105	1113	1549	1200	896

Station …	Fünf-kirchen	Esseg	Pancsova	Czakova	Lugos	Ruksberg	Oravicza	Orsova	Udine	Görz
Seehöhe ..	260	91	60	90	180	380	270	54	116	90
Z. d. Jahre	12½	7½	10	8	8	12	12½	9	52	16¾
December	7	11	6	7	4	10	8	11	7	9
Jänner …	5	7	7	6	5	4	5	6	6	6
Februar ..	4	6	7	6	6	6	5	6	5	5
März … .	6	9	7	9	7	7	7	5	6	7
April ….	8	9	6	5	7	8	7	8	7	8
Mai ……	11	8	8	11	12	12	12	11	9	9
Juni …..	13	9	13	15	15	13	14	11	11	9
Juli……	9	8	12	9	11	11	13	8	10	8
August ..	7	7	9	10	11	9	10	8	9	8
September	10	8	8	5	4	7	6	7	10	10
October ..	9	9	7	8	8	6	6	9	11	11
November	11	9	10	9	10	7	7	10	9	10
Jahr …..	716	713	670	577	1246	1053	1025	813	1530	1641

Station …	Triest	Pirano	Fiume	Zengg	Pola	Gospic	Zara	Clissa	Lesina	Curzola
Seehöhe ..	24	—	20	30	30	570	10	340	20	20
Z. d. Jahre	50½	15	11	8	15	9⅓	8⅔	8¾	19½	11
December	8	10	10	12	10	11	8	11	13	11
Jänner …	7	9	7	5	8	7	12	9	8	9
Februar ..	5	5	6	6	7	6	5	8	10	9
März …..	6	6	7	5	9	9	12	9	9	10
April ….	7	5	8	6	6	8	5	8	6	5
Mai ……	9	6	8	8	6	8	5	8	4	5
Juni …..	8	7	8	7	7	7	6	8	6	4
Juli……	7	6	4	3	5	4	3	3	2	2
August ..	8	8	8	11	9	6	9	5	5	5
September	11	10	9	11	8	10	9	5	9	10
October ..	14	14	14	14	12	12	12	8	12	14
November	10	14	11	12	13	12	14	18	16	16
Jahr …..	1105	1055	1533	1147	[849]	1635	761	702	794	930

Station ...	Ragusa	Durazzo	Valona	Corfù	Mailand	Brescia	Verona	Vicenza	Padua	Prov. Belluno[2]
Seehöhe ..	20	7	10	30	150	—	—	—	—	—
Z. d. Jahre	16	9¼	16	16½	100	11	73	17	143	75
December	11	17	12	18	8	9	7	7	7	7·6
Jänner ...	11	7	10	13	7	7	5	8	6	7·0
Februar ..	9	7	8	9	6	5	5	6	6	5·0
März	9	9	10	8	6	6	5	7	7	6·3
April	8	5	5	5	8	7	8	8	9	7·0
Mai	7	4	4	4	10	10	11	7	10	8·0
Juni	5	5	4	2	8	8	10	10	10	10·3
Juli	2	1	1	0	7	6	11	7	7	9·0
August...	5	4	5	2	8	8	8	7	8	7·2
September	6	4	10	8	9	8	10	9	9	7·6
October ..	12	17	13	13	12	14	12	12	11	11·7
November	15	20	18	18	11	12	8	12	10	13·3
Jahr	[1623][1]	1094	1076	1318	992	1251	859	1108	866	[1650]

Station ...	Dresden	Freiberg	Rehe-feld	Reitzen-hain	Anna-berg	O.-Wie-senthal	Georg.-grün	Wang	Claus-thal	Götting. Hannov.
Seehöhe ..	130	410	690	780	610	930	720	750	590	100
Z. d. Jahre	50	43	14	15½	14	19	14	12	21	40
December	7	7	9	8	7	9	9	9	11	8
Jänner. ..	5	5	6	5	5	7	6	5	9	6
Februar ..	6	6	9	7	8	7	8	6	8	5
März	6	6	7	7	7	9	8	8	9	6
April	7	7	8	8	8	8	8	8	7	7
Mai	10	11	8	9	10	8	9	10	6	8
Juni	13	12	11	14	13	10	13	12	9	12
Juli	14	14	11	11	11	10	11	9	11	13
August ..	11	10	9	9	9	9	7	10	9	12
September	8	8	6	7	8	7	7	7	6	7
October .	6	7	7	7	6	7	6	8	6	8
November	7	7	9	8	8	9	8	8	9	8
Jahr	571	648	888	775	680	904	900	1026	1366	[556]

[1] Nicht recht sicher. [2] Mittlere Breite u. Länge 46°1 N. 12°4 E. v Gr. Valdobbiadene 21 J., 155 Centm., Conegliano 14 J., 129 Centm., Sacile 14 J., 158 Centm., Cercivento 17 J., 202 Centm. und Feltre 9 J., 179 Centm. sämmtlich nach Schouw, Climat de l'Italie.

Regenmenge könnte somit sehr nahe durch einen das ganze Jahr hindurch constanten Factor ihren Ausdruck finden.

Mit Ausnahme des schon berührten Verhältnisses an hochgelegenen Stationen des Mittelgebirges und in ringsumschlossenen Thalbecken tritt die Richtigkeit dieses Satzes beim Durchgehen der in Tabelle III enthaltenen 196 Stationen in frappanter Weise entgegen; in ganzen Kronländern bieten sich zwischen den einzelnen Stationen keine grösseren Unterschiede in der Regenvertheilung dar, als sie der Unsicherheit der Mittelwerthe entsprechen und als sie auch zwischen Stationen vorkommen, die einander so nahe liegen, dass sie jedenfalls im vieljährigen Mittel hierin genau übereinstimmen müssten (z. B. Leitmeritz und Lobositz).

Diese Übereinstimmung berechtigt nun auch zu dem Vorgange für grössere Gruppen von Stationen Mittelwerthe für die percentische Vertheilung der Regenmenge auf die Monate abzuleiten. Ich habe mir Mühe gegeben, möglichst natürliche Gruppen von Stationen zu bilden, die zunächst durch die Lage, anderseits aber auch durch die Übereinstimmung in dem jährlichen Gang der Niederschläge sich abgrenzen liessen. Es schien mir nützlich, zunächst eine grössere Anzahl solcher Gruppenmittel zu bilden; zeigen Nachbargruppen noch eine zu grosse Übereinstimmung, um sie mit Grund getrennt zu halten, so ist eine weitere Vereinigung leicht, während die Gefahr vermieden wird, Verschiedenes in unnatürliche Verbindung zu bringen.

In die Gruppenmittel traten die einzelnen Stationen mit Rücksicht auf die Dauer ihrer Beobachtungsperiode ein, wobei ich allerdings nicht gar zu strenge vorging.

Ich erlaubte mir auch Stationen, welche auffallende Besonderheiten zeigten, welche auf eine gewisse Unverlässlichkeit schliessen liess, mit geringeren Gewichten in das Mittel eintreten zu lassen, als ihrer Beobachtungsperiode entsprechen würde, dessgleichen Grenzstationen des betreffenden Gebietes. Da in der späteren Anführung der Gruppen das jeder Station beigelegte Gewicht angegeben ist, brauche ich auf diesen Punkt hier nicht weiter einzugehen. Ich will nur noch bemerken, dass bei allen Stationen, denen ein grösseres Gewicht gegeben werden musste, die bis auf Zehntel-Percente berechneten Originalzahlen in die

Rechnung eingeführt wurden, dasselbe geschah auch dort, wo wenige Stationen eine Gruppe bilden und desshalb eine zufällige Häufung der Correcturen oder das Gegentheil davon ein und den andern Monat hätte treffen können.

Ich will hier nebenbei bemerken, dass ein Vorgang, wie ihn van Bebber in seinen Regentafeln Deutschlands eingehalten hat, aus den Monatsummen des Regenfalles an den Stationen eines grösseren Territoriums ohne Rücksicht auf die Länge der Beobachtungszeit Mittel zu bilden und diese dann in Procente umzurechnen, zu erheblichen Ungenauigkeiten Veranlassung geben kann. Denn die Stationen mit grossen Regenmengen, das sind die hochgelegenen, mit meist kurzer Beobachtungszeit geben dann den Ausschlag, und die viel mehr sicheren langen Reihen erhalten wenig Einfluss auf das Mittel.

Wenn es sich um die Ermittlung möglichst sicherer Werthe für die jährliche Periode des Regenfalles handelt, muss das Mittel eben so sehr durch die Länge der Beobachtungsperiode einer Station beeinflusst werden, wie durch die Zahl der Stationen, die in das Mittel eintreten. Die Vermehrung der Stationen eliminirt die zufälligen Fehler, die auch auf längere Reihen noch Einfluss nehmen, sowie locale Anomalien, z. B. örtliche Wolkenbrüche etc. welche lange Zeit nicht aus den Mitteln verschwinden. Indem man für jede Station die Monatsummen durch Verhältnisszahlen zur Jahressumme ausdrückt, eliminirt man die Verschiedenheiten der absoluten Regenmengen, die von anderen Ursachen abhängen, wie die jährliche Periode der Niederschläge.

Ich gehe nun auf die Bildung der Gruppen und auf die Mittelwerthe für dieselben ein. Zur Vergleichung sind einige Gruppen von ausländischen (Grenz-) Stationen mit aufgenommen worden.

Tabelle IV.

Übersicht der jährlichen Regenvertheilung in Österreich-Ungarn.

Land oder Gruppe	1 Sächsisches Erzgebirge	2 NW. Böhmen	3 Mittl. u. südl. Böhmen	4 NE.liches Böhmen	5 Preussisch-Schlesien	6 Mähren	7 Österreich.-Schlesien	8 W. Galizien	9 E. Galizien
Z. d. Orte	4	9	10	6	18	8	6	8	3
Z. d. Jahre	62	172	231	128	300	111	77	104	77
December .	8·7	7·7	5·7	8·0	6·2	6·6	6·4	6·0	6·0
Jänner. . . .	5 8*	6·4*	5·2	7·4	5·0	4·9*	4·4*	4·6*	5 4
Februar . .	7·8	6·7	4·5*	6·4*	4·7*	5·3	5 2	5·0	5·2*
März	7·9*	7·0	5·8	7 1	6·3	6 6	6·8	5·9	6·8
April	8·1	6·3	7·6	7·0	7·4	6·6	7·6	7·8	7·0
Mai	8·7	9·5	11·1·	8·5	9·4	11·1	10·0	10·5	10 8
Juni.	**11·6**	**12·5**	**14 4**	**11·5**	**13·2**	**12·5**	**12·6**	12·7	**14·0**
Juli	10·1	11·9	13·0	10·5	13·1	11·7	12·4	**14·0**	13·8
August . . .	8·7	10·3	12·3	**11·4**	12·9	**13·5**	**12·6**	12·6	11·0
September	6·7*	6·8	7·7	7·5	8·4	7·2	9·0	8·8	7·8
October. . .	7·1	6·6*	6 0*	6·6*	6·7*	7·1	6·6	6·3	6·2
November	8·7	8·3	6·6	8·1	6·7	6·8	6·4	5·8	6·0
Winter . . .	22·3	20·8	15·4	21·8	15·9	16·8	16·0	15·6	16·6
Sommer. . .	30·4	34·7	39·7	33·4	39·2	37·7	37·6	39·3	38·8
Oct.—März	46·0	42·7	33·8	43·6	35·6	37·3	35·8	33·6	35·6
Apr.—Sept.	53·9	57·3	66·1	56·4	64·4	62·6	64·2	66·4	64·4

Land oder Gruppe	10 SE. Galizien u. Bukowina	11 Nördliches Siebenbürg.	12 Südliches Siebenbürg.	(11,12) Ganz Siebenbürgen	13 SE. Ungarn Banat	14 Alföld 46—48° N.	15 Ober-Ungar. Ebene	16 Ober-Ungar. Bergland (ohne Tâtra)	17 Tâtra Gruppe
Z. d. Orte	5	3	4	7	6	6	7	7	5
Z. d. Jahre	53	49	82	131	61	107	101	103	68
December.	4·9	7·0	5·5	6·1	7·9	8·2	**9·8**	9·2	6·4
Jänner ...	4·1*	4·7*	3·4*	3·9*	5·4*	6·7	5·7	6·2	4·4*
Februar...	4·4	5·0	4·3	4·6	6·0	4·8*	5·4*	5·8*	4·7
März	6·1	7·2	6·4	6·7	7·0	6·6	6·9	7·3	6·1
April	6·9	7·3	7·7	7·5	6·9	6·9	6·7	6·6	6·7
Mai	12·1	12·2	12·7	12·5	11·1	11·0	9·8	9·6	10·6
Juni	**15·9**	**18·0**	**17·0**	**15·4**	**13·5**	**12·9**	**11·2**	**10·8**	13·5
Juli	14·7	11·8	14·8	13·6	10·9	11·0	9·9	9·4	**14·8**
August ..	12·1	11·7	10·2	10·8	9·5	9·6	10·8	10·0	12·5
September	7·7	7·2	7·5	7·4	6·2*	6·2*	7·4*	6·9*	8·1
October...	6·1	6·5	5·3	5·8	7·1	7·6	8·2	9·1	6·2
November.	4·9	6·5	5·3	5·8*	**8·6**	**8·5**	8·7	**9·2**	5·9*
Winter ...	13·4	16·7	13·2	14·6	19·3	19·7	20·4	21·2	15·5
Sommer ..	42·7	36·5	42·0	39·8	33·9	33·5	31·9	30·2	40·8
Oct.—März	30·5	36·9	30·2	32·9	42·0	42·4	44·2	46·8	33·7
Apr.—Sept.	69·4	63·2	69·9	67·1	58·1	57·5	55·8	53·2	66·2

Land oder Gruppe	18 Alpen Niederöster.	19 Alp.-Vorland Oberösterr.	20 Alpen: O. Österr. Salzburg O.-Steierm.	21 Nordtirol u. Vorarlberg	22 Ostkärnthen nördl. d. Drau	23 Südseite der H. Tauern	24 Oberes Drauthal	25 Oberes Etschthal
Z. d. Orte	5	7	7	5	7	4	3	4
Z. d. Jahre	61	165	117	71	162	61	53	63
December.	6·1	6·2	7·2	6·6	5·1	5·2	6 6	6·0
Jänner....	4·6*	4·9*	5·6	5·0	3·8	5·2	4·6	4·6
Februar...	4·6*	5·4	5·5*	4·2*	3·3*	2 8*	3·0*	2 9*
März	6·7	6·6	7·0	7·4	4·9	4·9	5 6	5·8
April.....	7·0	7·8	7·0	8·4.	6·5	6·5	7·2	7·2
Mai	10·8	10·2	8·7	9·0	10·3	9·6	10·2	9·7
Juni......	11·8	11·6	11·2	12·2	12·3	11·0	10·8	10·9
Juli	13·5	**13·6**	12·6	**12·6**	**14·0**	12·3	10·6	11·4
August ...	**13·9**	12 6	**13·5**	12·2	12·9	**13·0**	**11·4**	**12·5**
September	8·6	8·5	8·6	8·8	10·2	11·8	10·0	10·2
October...	5·8*	6·0*	6·3*	7·0	9·6	10·7	**11·2**	**11·0**
November.	6·5	6·6	6·7	6·6	7·1	7·3	8·6	7·8
Winter ...	15·3	16·5	18·3	15·8	12·2	13·2	14·2	13 5
Sommer...	39·2	37·8	37·3	37·0	39·2	36·3	32·8	34·8
Oct.—März	34·3	35·7	38·3	36·8	33·8	36·1	39·6	38·1
Apr.—Sept.	65·6	64·3	61·6	63·2	66·2	64·1	60·2	61·9

Land oder Gruppe	26	27	28	29	30	31	32	33	34
	Unt. Etschthal S. Tirol	Belluno u. Friaul	Carn. Alpen Lessach, Canal u. Fellathl.	Krain	SW. Ungarn (Kroat. Slav.)	Ober-Italienisch Ebene 45½°	Adria, Golf von Triest u. Quarnero 46—45	Adria, Mittlere E. Küste. 45—43°	Adria Südliche E. Küste 43—39½°
Z. d. Orte	4	6	8	8	4	5	6	5	4
Z. d. Jahre	37	107	116	117	54	344	116	57	58
December.	6·5	7·3	7·4	7·6	8·1	7·3	9·0	11·2	14·7
Jänner....	4·5	6·4	5·5	5·6	5·6	6·4	6·9	8·8	10·4
Februar...	3·7*	5·2*	4·3*	5·2*	5·0*	5·5*	5·6	8·0	8·4
März	7·0	6·0	7·0	7·7	7·4	6·4	6·7	**9·7**	**9·2**
April.....	9·5	7·3	7·7	7·1	7·4	8·3	6·7	6·3	5·8
Mai	**11·5**	8·6	**9·4**	**9·4**	9·3	**9·8**	7·9	5·7	4·6
Juni......	10·0	**10·4**	8·7	**9·6**	**10·7**	9·4	7·9	6·1	3·7
Juli	9·8	9·4	9·4	8·4*	8·9	8·0*	6·4*	2·7*	1·1*
August...	9·0	7·9*	9·1*	8·7	9·0*	8·0*	8·3	5·8	4·1
September	7·7	8·9	9·6	10·7	9·0	9·2	10·3	8·7	6·8
October...	**10·8**	**11·4**	**11·7**	**11·0**	**10·1**	**11·7**	**13·1**	11·7	13·5
November.	10·0	11·2	10·2	9·0	9·4	10·0	11·1	**15·3**	**17·8**
Winter ...	14·7	18·9	17·2	18·4	18·7	19·2	21·5	28·0	33·5
Sommer ..	28·8	27·7	27·2	26·7	28·6	25·4	22·6	14·6	8·9
Oct.—Sept.	42·5	47·5	46·1	46·1	45·6	47·3	52·4	64·7	74·0
Apr.—März	57·5	52·5	53·9	53·9	54·3	52·7	47·5	35·3	26·1

I. Gruppe 1—10. Böhmen, Mähren, Schlesien Galizien und Bukowina.

1. Sächsisches Erzgebirge: Rehefeld, Reitzenhein, Oberwiesenthal, Georgengrün.
2. NW. Böhmen zwischen 50 und 51° NBr. 12·4—14·8° E· Länge. Rumburg, Weisswasser, Oberleitensdorf, Schössl, Eger je 1, Leipa 2, Leitmeritz-Lobositz 3, Bodenbach 5.
3. Mittleres und südliches Böhmen: Březnitz, Budweis, Frauenberg je 1, Krumau 2, Pilsen, Smečna-Pürglitz, Czaslau, Deutschbrod je 3, Prag 5.
4. NE-liches Böhmen: Trautenau, Mähr.-Schönberg je 1, Hohenelbe, Senftenberg, Landskron je 2, Königgrätz 3.
5. Preussisch-Schlesien. Nach van Bebber.
6. Mähren: Datschitz, Nikolsburg-Grussbach, Rottalowitz, Bistritz, Speitsch je 1, Kremsier-Prerau, Hochwald je $1\frac{1}{2}$, Brünn 3.
7. Schlesien: Barzdorf, Oderberg, Wadowice je 1, Troppau, Teschen, Bielitz-Biala je 2.
8. West-Galizien: Jodlownik, Kolaczyce, Dobrzechow, Jaroslaw je 1, Bochenia-Makow, Rzeszow je 2, Krakau 3.
9. Ost-Galizien: Złozow, Tarnopol je 1, Lemberg 3.
10. SE. Galizien und Bukowina: Drohobycz, Kolomyja je 1, Stanislau 2, Czernowitz-Sereth 3.

Diese ersten zehn Gruppen repräsentiren die nördlichste Zone der österreichischen Monarchie, nördlich vom Donauthal und dem Karpathenzuge. Sie haben unter sich viel Gemeinsames und die Unterschiede zeigen einen gewissen gesetzmässigen Verlauf.

Das Hauptmaximum der Niederschläge fällt in dieser Zone überall (W. Galizien ausgenommen) auf den Juni, das Minimum auf den Jänner und Februar. In Böhmen ist die Andeutung eines kleinen secundären Minimums im October vorhanden. Im Ganzen nimmt die Regenmenge von dem Hauptmaximum im Juni zu dem Hauptminimum im Jänner ziemlich regelmässig ab und dann wieder zu, dies ist namentlich im Osten der Fall.

Die relative Grösse des Juni-Maximums nimmt im Allgemeinen nach Osten hin zu; diese Zunahme der Frühsommerregen

zeigt sich namentlich in der Zunahme der Mairegen von Böhmen bis Galizien und in die Bukowina.

Im nordöstlichen Böhmen (Südrand des Riesengebirges und der Sudeten), in Mähren und Österreichisch-Schlesien treten zwei Maxima der Sommerregen im Juni und August auf, während im Juli eine merkliche Abnahme der Niederschläge stattfindet. Dass diese Theilung des Sommermaximums eine reelle Erscheinung ist, zeigen die Zahlen für Brünn in Tab. I (p. 579), wo in beiden 16jähr. Perioden die Abnahme der Regen im Juli gegen Juni 2 Proc. und die Steigerung im August sogar 4% beträgt. In W. Galizien nun vereinigen sich die beiden Maxima zu einem Juli-Maximum.

In Böhmen finden wir einen bemerkenswerthen Einfluss der Gebirge auf die Regenperioden. Das Juni-Maximum und überhaupt die Sommerregen nehmen rasch zu, sowie man vom Kamme des Erzgebirges in die Mitte des böhmischen Beckens hinabsteigt, sie nehmen dann wieder ab gegen den Südrand des Riesen- und Sudetengebirges und wachsen wieder jenseits in Preussisch-Schlesien. Die Winterniederschläge zeigen das umgekehrte Verhalten. Folgende kleine Tabelle zeigt dies recht deutlich:

	Sachsen[1]	Sächs. Erzg.	NW. Böhm.	Mittl. Böhm.	NE. Böhm.	Wang Rieseng.	Preuss.-Schles.
Seehöhe .	270	810	280	370	360	750	290
Winter . .	18	22	21	15	22	20	16
Sommer .	38	30	35	40	33	31	39
Winterh .	37	46	43	34	44	44	36
Sommerh.	63	54	57	66	56	56	64

Bei der Annäherung an das Erzgebirge wie an das Riesengebirge nehmen die Winterniederschläge zu, die des Sommers ab; dass nicht die Seehöhe allein diesen Effect hervorbringt, zeigen die Stationen im nordöstlichen Böhmen am Fusse des Riesengebirges und der Sudeten, deren mittlere Seehöhe jener der Gruppe mittleres Böhmen gleichkommt und die dennoch mit den höher gelegenen Stationen im Erzgebirge correspondiren.

Die hochgelegenen Stationen im Böhmerwald zeigen die Zunahme der Winterniederschläge ganz besonders stark, nicht so

[1] Mittel aus Dresden und Freiberg.

die tieferen, (grösstentheils im oberen Moldauthal) Schüttenhofen, Hohenfurth, Krumau, Budweis, welche völlig mit den Orten im mittleren böhmischen Becken übereinstimmen, daher ich sie dorthin eingerechnet habe:

Gruppe	Seehöhe	Winter	Sommer	Winterh.	Sommerh.
Obere Moldau	470	14	41	33	67
Böhmerwald	970	25	28	51	49

Die Mittel für die höheren Regionen des Böhmerwaldes sind gebildet aus: Rehberg, ältere Reihe 1, Duschlberg 1; Mittel aus: S. Thoma 960 Met. 7 Jahre, Hirschbergen 1330 Met. 6 J., Eisenstein 790 Met. $3^1/_2$ J., Rehberg 850 Met. $4^1/_2$ J.; Periode 1872/78 in Summa 21 Jahre mit Gew. 1. Die mittleren Jahressummen des Regenfalles sind für: Eisenstein 1238, S. Thoma 961, Rehberg 887, Hirschbergen 757 Mm. Die älteren Messungen zu Rehberg, welche die Regenmenge zu 1664 Mm. ergaben, sind offenbar unrichtig, vielleicht doppelt zu gross. Die Regenvertheilung in dieser Gruppe auf die einzelnen Monate ist:

Dec.	8	März ...	10	Juni ...	9	Sept. ...	7
Jänn. ...	8	April ..	6	Juli ...	10	Oct.	7
Febr. ...	9	Mai ...	8	Aug. ..	9	Nov. ...	9

Wir sehen also in den höheren Regionen des Böhmerwaldes die Niederschlagsmenge des Winters fast der des Sommers gleichkommen, ja die kältere Jahreshälfte hat eine um $2^0/_0$ grössere Niederschlagsmenge als die wärmere. Das weicht bis zum Gegensatz ab von den Verhältnissen, die im mittleren böhmischen Becken herrschen.

Da das Characteristische der Regenvertheilung auf den Höhen des Böhmerwaldes wie der böhmischen Randgebirge überhaupt eine gewisse Unentschiedenheit und eine fast gleichmässige Vertheilung der Niederschläge über das ganze Jahr ist, so lassen sich aus den bis jetzt vorliegenden kürzeren Beobachtungsreihen die Maxima und Minima noch gar nicht im Detail festsetzen. Ähnliche Verhältnisse wie im Böhmerwald scheinen aber nach den für Deutschland vorliegenden Regenmessungen sich wieder zu finden im Schwarzwald und auf den Vogesen, sowie im Harz. Dafür noch ein Beispiel:

	Seehöhe	Winter	Sommer	Winter-halbjahr	Sommer-halbjahr
Mittel aus Göttingen und Hannover	100	19	37	41	59
Clausthal im Harz..	590	28	29	52	48

Hier treffen wir in einer Höhe von kaum 600 Meter schon die Niederschläge im Winterhalbjahr vorwiegend, während in der Niederung noch entschiedene Sommerregen fallen. Im Mittelgebirge muss man also Stationen von ziemlich abweichender Seehöhe in Bezug auf die jährliche Vertheilung der Niederschläge wohl auseinanderhalten, und diese Stationen bilden eine Ausnahme von dem früher ausgesprochenen Satz der Übereinstimmung der Jahresperiode der Niederschläge an benachbarten Stationen.

So viel ich weiss, hat Herr v. Sonklar zuerst auf die Zunahme der Winterniederschläge mit der Höhe aufmerksam gemacht. Er sagt: „Man hat behauptet,[1] dass mit wachsender Höhe die relative Regenmenge des Sommers zunimmt," und sucht dann nachzuweisen, dass „allenthalben im Gebiet der Sommerregen mit wachsender Höhe die relative Regenmenge des Winters zu-, die des Sommers abnimmt." Indem er für Böhmen und Mähren 39 Stationen in drei Höhen-Gruppen vertheilt, findet er:

Höhe W. F.	0—1000	1—2000	2—3000	Diff.
Sommer %...	40	39	30	—10%
Winter „ ...	16	18	25	+ 9 „

Den Versuch aber, denselben Nachweis für die ungarischen und die Alpenstationen zu liefern, kann man nicht als gelungen ansehen, daher das „allenthalben" keine volle Berechtigung hatte.[2]

---

[1] Der Autor meint wohl Kämtz' Lehrbuch der Meteorol. I, p. 462.

[2] Wir geben im Folgenden abgekürzt die Zahlenwerthe, welche diesen Nachweis hätten liefern sollen:

Seehöhe.......	0—1000	1—2000'	3—4000'	
	11 ungarische Stationen.			Diff.
Sommer.......	38	43	—	+5
Winter........	17	18	—	+1

Herr van Bebber meinte hingegen nachweisen zu können, „dass durch die Erhebung eines Ortes über das Meeresniveau die Vertheilung der Niederschläge in der jährlichen Periode nicht oder nur sehr wenig geändert wird". Er vertheilte zu diesem Zwecke 203 Stationen Deutschlands nach Höhenschichten in Intervallen von 100 Meter und berechnete die Mittelwerthe der Regenvertheilung nach Procenten für jede Höhenzone. Das Resultat scheint zu dem obigen Satze die Berechtigung zu liefern. Gegen seine Gruppen ist aber einzuwenden, dass, weil er alle Stationen unterschiedslos nur nach dem Argument Seehöhe zusammengewürfelt, also in den tieferen Niveaux fast nur die Stationen der norddeutschen Niederung, in den Höhen fast nur die mitteldeutschen und namentlich die süddeutschen vertreten sind, in dem Resultat der Einfluss der Höhe nicht rein zum Ausdruck kommen kann.

Ich habe aus seinen Gruppen mit Hinweglassung der Stationen bis zu 200 Meter Seehöhe, die der Meeresnähe angehören, drei grössere Gruppen gebildet, es zeigt sich auch in diesen, so lange man die Monate ins Auge fasst, kaum ein Einfluss der Seehöhe, der nach den oben zusammengestellten Beobachtungsresultaten im Mittelgebirge doch so entschieden hervortritt. — Einigermaassen ist er jedoch in grösseren Zeitabschnitten des Jahres zu erkennen.

Höhe Meter	2—500	5—800	8—1500	Diff.
Zahl d. Stationen .	70	21	8	
Winter	18	20	20	+2
Sommer	34	33	33	—1
Winterhalbjahr .	41	43	45	+4
Sommerhalbjahr	59	57	55	—4

---

13 Stationen in Österreich und Salzburg.

Sommer	42	40	40	—2
Winter	12	13	17	+5

11 Stationen in Tirol.

	0—2000′	2—3000	3—5000′	
Sommer	38	35	34	—4
Winter	12	12	11	—1

Die Gruppe 5—8000′ muss wegbleiben, da die Station S. Maria am Stilfserjoch, auf welche sie sich stützt, nicht verlässlich ist.

Der Grund des hier fast verschwindenden Einflusses der Seehöhe liegt jedenfalls in der Vermengung der verschiedenen Regengebieten angehörigen Stationen.

Indem wir diesen Gegenstand verlassen, wollen wir den Einfluss der zunehmenden Continentalität untersuchen und ordnen zu diesem Zwecke die Gruppen nach ihrer geographischen Länge mit Hinweglassung der ersten Gruppe und Bildung eines allgemeinen Mittels für Böhmen, wobei 2 und 4, weil durch Gebirge noch beeinflusst, jede das Gewicht $^1/_2$ erhalten; aus 9 und 10 wurde einfach das Mittel gewonnen:

	Böhm.	Mähr.	Schles.	W. Galiz.	E. Galiz. Bukowina
Winter	18	17	16	16	15
Sommer	37	38	38	39	41
Winterhalbjahr	38	37	36	34	33
Sommerhalbjahr	62	63	64	66	67
Max.—Min. ...	8	9	8	9	10

Die Winterniederschläge nehmen nach Osten hin ab, die des Sommers zu, die Änderung ist übrigens nicht sehr erheblich. Dessgleichen nimmt die jährliche Amplitude (Differenz der extremen Monate) nur wenig nach Osten hin zu, im Mittel beträgt sie für das ganze Gebiet rund 9% (8·8).

II. Gruppe 11—17. Ungarn und Siebenbürgen.

11. Nördliches Siebenbürgen: Wallendorf — Bistritz 2, Sächsich-Regen, Klausenburg je 1.
12. Südliches Siebenbürgen: Hermannstadt 5, Schässburg und Kronstadt je 4, Mediasch 3.
13. SE. Ungarn (Banat): Ruksberg, Oravitza je $1^1/_2$, Pancsova, Czakowa, Lugos, Orsova je 1.
14. Alföld: Debreczin $2^1/_2$, Szegedin und Ofen[1] 2, Erlau $1^1/_2$, Arad und Nyiregyháza je 1.
15. Oberungarische Niederung: Pressburg 4, Ung.-Altenburg 3, Gran, Komorn, Ödenburg je 2, Martinsberg und Steinamanger je 1.

---

[1] Weil schon ganz an der Grenze des Gebietes, sonst hätte es das Gewicht 3 erhalten müssen.

16. Westliches Ober-Ungarn: Neutra, Schemnitz je $1^1/_2$, Leva, Losonz, Rosenau, Neusohl, Nedanocz je 1.

17. Tátra; Árva-Váralja und Leutschau je $1^1/_2$, Kesmark 2, Poronin, Eperies je 1.

Für Siebenbürgen verläuft die Jahrescurve der Niederschläge einfach von einem stark hervortretenden Juni-Maximum zu einem Minimum im Jänner. Eine schwache Zunahme der Niederschläge scheint im December einzutreten, wodurch ein secundäres October- und November-Minimum entsteht. Während im nördlichen Siebenbürgen die Vertheilung der Winter- und Sommerniederschläge jener des nördlichen Galizien gleichkommt, hat der Süden Siebenbürgens in dieser Beziehung mit SE. Galizien und der Bukowina die grösste Ähnlichkeit. Doch sind die Mai-Niederschläge in ganz Siebenbürgen reichlicher als jene im August. Wir finden also hier entschiedene Frühsommerregen, was, vorausgreifend sei es bemerkt, auch noch für die nächsten Gruppen 14—16 gilt.

Die Regenvertheilung in Siebenbürgen zeigt uns, dass nicht die Seehöhe an sich auf sie von besonderem Einfluss ist. Kronstadt hat trotz seiner fast 600 Meter Seehöhe ausgeprägte Sommerregen und trockenen Winter. Die Lage in einem Bergkessel schafft relativ trockene Winter (Jänner-Minimum) und niederschlagsreiche Sommer; das mittlere Böhmen und Siebenbürgen haben darum trotz des grossen Breitenunterschiedes in Bezug auf jährliche Regenvertheilung die grösste Ähnlichkeit.

Bemerkenswerth ist noch die auffallende Gleichmässigkeit in der Vertheilung der absoluten Regenmengen über ganz Siebenbürgen (d. h. über die Thalstationen) im August und September, wie aus Tabelle VI (am Schluss) hervorgeht.

Die Gruppen 14—17 umfassen ganz Ungarn mit Ausnahme des südwestlichen und des nördlichsten Theiles, der Umgebung der Tátra. Wir treffen hier Frühsommerregen, der August und selbst der Juli hat geringere Niederschläge als der Mai, das Maximum fällt zwischen Mai und Juni, das Minimum auf den Februar. Ausserdem tritt uns noch ein zweites, ziemlich erhebliches November-Maximum entgegen, dem ein secundäres September-Minimum vorausgeht. Characteristisch ist also die Verminderung

der Niederschläge im Sommerhalbjahr, Zunahme derselben im Winterhalbjahr, Annäherung an die Regenverhältnisse der Berggegenden Böhmens, selbst schon im Alföld, besonders aber in den Berggegenden des westlichen Ober-Ungarns, wo die Regenvertheilung ganz jener im Erzgebirge gleichkommt. Durch die Neigung zu Frühsommer- und Novemberregen in der ganzen ungarischen Ebene kann man dieses Regengebiet als ein wohl characterisirtes betrachten, das sich nach SW. hin, wo wir gleichfalls ein Mai-Juni-Maximum und ein zweites secundäres Maximum im October und November treffen, gewissermaassen an das Herbstregengebiet der Adria anschliesst. Merkwürdig aber ist, dass das Mai- und November-Maximum am stärksten in der Gegend von Budapest auftritt.

Man kann es Kämtz nicht verargen, dass er an der Richtigkeit der Niederschlagsmessungen zu Ofen in den Jahren 1782/92 zweifelte (Lehrbuch I, pag. 464) wegen der grossen Abweichung der Regenvertheilung von den vermutheten Verhältnissen. Ich theilte anfangs vollkommen seine Zweifel, aber die Übereinstimmung, mit der alle mir bekannten Reihen von Regenmessungen zu Ofen und Pest ein entschiedenes zweites November-Maximum ergaben, lässt an dessen Realität nicht mehr zweifeln, abgesehen davon, dass die Verhältnisse der Umgebung gleichfalls dafür sprechen.

Regenvertheilung zu Budapest in Procenten der Jahressumme.

	Oct.	Nov.	Dec.	Jänn.	Febr.	März	Winterhalbjahr
1782/92	10	11	8	7	4	10	50
1869/78[1]	8	12	10	6	5	7	48
1842/46, 53/78	8	10	8	7	5	7	45
	April	Mai	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Sommerhalbjahr
1782/92	7	8	8	9	9	9	50
1869/78	6	9	12	10	8	7	52
1842/46, 53/78	6	12	11	10	9	7	55

[1] Ich stelle absichtlich die neueste ganz verlässliche Reihe (1871 trat die ungar. Centralanstalt ins Leben) der ältesten gegenüber; die Unterschiede sind nicht grösser als sie bei 10- bis 11jährigen Mitteln erwartet werden dürfen.

Die 28½jährige neuere Beobachtungsreihe gibt also ein entschiedenes Mai- und November-Maximum. Die Niederschläge der kälteren Jahreshälfte kommen denen der wärmeren fast gleich.

Die Regenvertheilung in der oberungarischen Ebene, Gruppe (15), unterscheidet sich durch relative Abnahme der Mai- und Juniregen, Hervortreten eines zweiten Sommer-Maximums im August und stärkere November- und Decemberniederschläge von jenen der grossen ungarischen Niederung und nähert sich durch alles dies den Regenverhältnissen im oberungarischen Bergland.

Im NWesten Ungarns (Gruppe 15 und 16) treffen wir noch einmal die eigenthümliche Scheidung der Sommerregen in zwei Maxima.

Wir wollen hier alle Gruppen noch einmal zusammenstellen, in welchen diese Erscheinung hervortritt.

	NE. Böhmen	Österr.-Schlesien	Mähren	Ob. ung. Bergland	Ob. ung. Ebene	Mittel
Juni	11·5	12·6	12·5	10·8	11·2	11·7
Juli	10·5	12·4	11·7	9·4	9·9	10·8
August ...	11·4	12·6	13·5	10·0	10·8	11·7

In einer Zone, die sich vom Fuss des Riesengebirges bis zur Donaubeuge bei Waitzen erstreckt und sich namentlich nördlich von dieser Linie ausdehnt, besteht somit eine entschiedene Tendenz zur Auflösung des Sommer-Maximums der Niederschläge in ein Juni- und August-Maximum mit einer Abnahme der Regen im Juli.

Im entschiedenen Gegensatz zu der Regenvertheilung im oberungarischen Mittelgebirge steht jene in der nächsten Umgebung der Tátra (Gruppe 17). Die mittlere Seehöhe derselben ist 550, jene der Gruppe 16 (oberungar. Bergland) 280 Meter. Trotzdem treffen wir um die Tátra herum entschiedene Sommerregen (Juli-Maximum) und trockenen Winter (Jänner-Minim.)

Die Zunahme der Seehöhe auf das Doppelte bewirkt also keine Steigerung, sondern eine Abnahme der Winterniederschläge. Der Grund liegt offenbar in der tiefen Thallage der Stationen, die fast überall von Hochgebirgskämmen umgeben sind. Das Verhältniss der Winter- zu den Sommerniederschlägen ist hier dasselbe wie in Siebenbürgen.

Unterschied der extremen Monate.

Nördl. Siebenb.	Südl. Siebenb.	Tâtra-Gruppe	Banat	Alföld	Ob. ung. Ebene	Westl. Ob. Ung.
8·3	13·6	10·4	8·1	8·1	5·7	5·0

III. Gruppe 18—25. Nord- und Central-Alpen.

18. Niederösterreichisches Alpengebiet: Wr.-Neustadt (Gutenstein, Scheibbs, Gresten) je $1^1/_2$, Reichenau, Oberschützen je 1, Neunkirchen $^1/_2$.
19. Alpen-Vorland in Oberösterreich und Salzburg: Kremsmünster 7, Linz und Salzburg je 4, Kirchdorf 3, S. Florian und S. Georgen je 2, Melk 1.
20. Alpenthäler von Oberösterreich, Obersteiermark und Salzburg: Alt-Aussee 3, Ischl, Gastein je 2, Markt Aussee, S. Lambrecht, Admont, Tamsweg je 1.
21. Nordtirol und Vorarlberg: Innsbruck 2, Bludenz, Dornbirn—Bregenz, Altstätten je 1.
22. Ost-Kärnthen nördl. der Drau: Klagenfurth 8, Graz[1] 4, S. Paul 3, Althofen 2, Hüttenberg, Lölling, Tiffen je 1.
23. Südseite der Hohen-Tauern: S. Peter im Katschthale 8, Maltein und Prägratten je 5, Ober-Vellach 3.
24. Oberes Drauthal: Sachsenburg, Lienz je 2, Berg 1.
25. Oberes Etschthal: Marienberg 2, Sulden, S. Martin je $1^1/_2$, Meran 1.

In den Gruppen 18—20, sowohl im Alpen-Vorland zwischen der Donau und den nördlichen Kalkalpen und in diesen selbst bis zur Centralkette (Tauernkette) trifft man eine Verminderung der Winterniederschläge und Steigerung der Sommerregen. Das Minimum fällt auf Jänner und Februar, das Maximum auf Juli oder August. Die Juniregen treten hier gegenüber allen bisher beobachteten Gruppen, namentlich gegen die ungarisch-siebenbürgischen und ostgalizischen sehr zurück. Ferner treffen wir hier ein gut entwickeltes relatives Minimum im October. Nordtirol und Vorarlberg (21) schliesst sich in allem an, nur ist der Juni regenreicher, die Sommerregen im Ganzen aber schwächer entwickelt.

[1] Graz stimmt in der Regenvertheilung mit S. Paul fast völlig übrein, wurde darum dieser Gruppe einverleibt.

Der Unterschied zwischen dem regenreichsten und regenärmsten Monat nimmt im Allgemeinen von Ost nach West ab.

	Niederösterr. Alpen	Oberösterr. Alp.Vorland	Alpen von O. Österr., Salzb.Steierm.	Nordtirol. Vorarlberg
Amplitude ...	9·3	8·7	8·0	8·4%

Die grosse Gleichförmigkeit in der jährlichen Vertheilung der Niederschläge an allen Stationen, die den Gruppen 19 und 20 angehören, trotz ihrer so verschiedenen Lage und Seehöhe ist sehr bemerkenswerth. Der Einfluss der Seehöhe tritt fast ganz zurück, freilich haben die hochgelegenen Stationen in den Alpen alle eine Thallage, auf welche das schon früher über die Minderung der Winterniederschläge Gesagte passt. Die Beobachtungsreihe am Haller Salzberg ist zu kurz, um Ausschlag zu geben.

Wir wollen aber doch etwas specieller den Unterschied der Regenvertheilung im Alpen-Vorland und im Innern der Nordalpen mit Rücksicht auf die Seehöhe betrachten.[1]

Stationen	Seehöhe	Winter	Frühlg.	Somm.	Herbst
S. Florian, Linz, Kremsmünster, Salzburg....	370	17	25	37	21
Alt-Aussee, S. Lambr., Tamsweg, B. Gastein, Haller Salzberg......	1100	18	22	37	23

Ich habe bei Bildung dieser Mittel auf die Zahl der Beobachtungs-Jahre keine Rücksicht genommen, um ja der Örtlichkeit vollen Einfluss zu lassen. Dennoch hat sich die Vertheilung der Niederschläge in den höheren Alpenthälern (den höchsten Stationen, von denen Messungen vorliegen) fast völlig übereinstimmend mit dem Alpen-Vorland herausgestellt. Es fehlt jedoch die Abnahme der Winterniederschläge, die wir bisher in umschlossenen Thälern bemerkt haben.

In Gruppe 21 ist bemerkenswerth die grosse Übereinstimmung der Regenvertheilung zu Innsbruck mit der in Vorarlberg und an der Mündung des Rhein in den Bodensee. Weder die

[1] Lehrreich ist es auch, die Niederschlagsvertheilung mit Rücksicht auf die absoluten Regenmengen zu betrachten. Obgleich letztere zu Ischl die doppelte, zu Alt-Aussee fast die dreifache von der zu Linz ist, bleibt die Vertheilung fast ganz die gleiche.

Arlbergscheide, noch der grosse See bewirken einen Unterschied gegen das mittlere Innthal.

Gruppe 22—25 umfassen die Stationen in den Thälern unmittelbar auf der Südseite der Centralkette der Alpen. Wir treffen auf der ganzen Linie von Gratz bis ins obere Vintschgau eine ziemlich übereinstimmende Vertheilung der Niederschläge, die sich aber von jener auf der Nordseite der Centralkette ziemlich wesentlich unterscheidet. Das Minimum und zwar ein auffallend niedriges und gleichmässiges tritt im Februar ein (3·0%) das Maximum im August (12·3%) in Ostkärnthen schon im Juli (14·0%) März und April sind noch im Vergleich zum Norden sehr niederschlagsarm, hingegen werden September und October viel reicher an Niederschlägen, in den westlichen Theilen tritt schon ein secundäres Maximum im October ein (11%).

Die Jahresschwankung in der Vertheilung der Niederschläge ist in Folge des tiefen Februar-Minimums auf der Südseite der Centralkette ziemlich gross, 9·2% gegen 8·2 auf der Nordseite.

III. Gruppe 26—30. Süd-Alpen und SW.-Ungarn.

IV. Gruppe. 31—34. Gebiet des adriatischen Meeres.

26. Süd-Tirol: Bozen, Roveredo, Riva, Lardaro je 1.
27. Belluno und Friaul: Valdobbiadene, Conegliano, Sacile, Cerciventro, Feltre, Udine; bis auf Udine sämmtlich Schouw's Climat de l'Italie entlehnt.
28. Lessach, Canal- und Fella-Thal: Tröpolach 5, S. Jakob 3, Cornat 2, Würmlach 1; Saifnitz 5, Tolmezzo 4, Raibl 3, Pontafel 2; diese zwei Gruppen dann vereinigt, wobei der zweiten das Gewicht 1½ gegeben wurde.
29. Krain: Cilli, Laibach je 3, Krainburg, Rudolfswerth je 2, Stein, Idria (S. Magdalena), Gradaz, Gottschee je 1.
30. SW.-Ungarn: Agram 3, Pettau 2, Esseg, Fünfkirchen je 1.
31. SE.-Ungarn: Ruksberg, Oravitza je 1½, Pancsova, Czakova, Lugos, Orsova je 1.
32. Oberitalienische Ebene am Fusse der Alpen: Mailand 10, Brescia 1, Verona 7, Vicenza 2, Padua 15.
33. Golf von Triest und Quarnero bis 45°. Triest 3, Görz, Pirano, Fiume—Zengg, Pola je 1.
34. Mittlere Ostküste der Adria: Lesina 2, Gospic, Zara, Clissa, Curzola je 1.

35. Südl. Ostküste der Adria: Ragusa, Durazzo, Valona, Corfù je 1.

In den Gruppen 26—29, welche um den 46. Breitegrad herumliegen und die Stationen der Süd-Alpenthäler umfassen, finden wir ein Frühsommer-Maximum zwischen Mai und Juni, und ein stärkeres und besser ausgeprägtes October-Maximum. Ob das entschiedenere Mai-Maximum und überhaupt die grössere Tendenz zu Frühlingsregen in Südtirol in längeren Beobachtungsreihen sich erhalten wird, steht noch dahin. Das Minimum fällt überall auf den Februar, dass dies Minimum in Südtirol am stärksten auftritt, ist in der grösseren Abgeschlossenheit durch Gebirge bedingt. Ein secundäres Minimum fällt in Südtirol noch auf den September, weiter nach Osten unter gleicher Breite schon auf den August.

In Krain zeigt sich an allen Stationen mit längeren Reihen eine kleine Abnahme der Regen von März zum April; auch die reichlichen Septemberregen characterisiren dieses Land und nähern es den Gruppen 22—25, wo aber die Septemberregen nur eine Abschwächung der Augustregen sind, während hier der August einem relativen Minimum nahe liegt.

Die Gruppen 13 und 30, welche die Länder der ungarischen Krone unter ungefähr gleicher geographischer Breite wie die vorigen Gruppen umfassen, zeigen recht deutlich den Übergang von der Regenvertheilung dieser letzteren zu den entschiedenen Sommerregen Siebenbürgens, welche in diesem Bergland unter dem 46. Breitegrade herrschen. Die Regenmenge des Juni nimmt zu: Süd-Alpen 9·7%, SW.-Ungarn 10·7, SE.-Ungarn (Banat) 13·5, südliches Siebenbürgen 17·0%; die des October ab: Süd-Alpen 11·2%, SW.-Ungarn noch 10·1%, Banat 7·1% und endlich südliches Siebenbürgen 5·3%.

Die oberitalienische Ebene (31) am Fuss der Alpen unterscheidet sich in der jährlichen Periode der Niederschläge nur sehr wenig von den Gruppen 27—29, etwas mehr von Süd-Tirol durch die reichlichen Frühlings- und ärmeren Winterniederschläge des letzteren. Gegenüber den Süd-Alpen unter circa 46° bis 46½ Breite hat die oberitalienische Ebene zwischen Mailand und Padua etwas mehr Regen im Jänner und Februar und weniger Regen im Juli und August.

Den Unterschied der Regenvertheilung auf beiden Seiten der östlichen Central-Alpenkette ersieht man am besten aus folgender Zusammenstellung:

Regenvertheilung auf beiden Seiten der Ost-Alpen.

	I Nordalpen von Wien b. Bregenz (18—21)	II Südfuss d. Central-Kette (22—25)	III Südalpen um den 46°N. (26—29)	Differenz II—I	Differenz III—II
December ..	6·5	5·7	7·2	—0·8	+1·5
Jänner......	5·0	4·5	5·5	—0·5	+1·0
Februar	4·9	3·0	4·6	—1·9	+1·6
März	6·9	5·3	6·9	—1·6	+1·6
April	7·6	6·9	7·9	—0·7	+1·0
Mai	9·7	9·9	9·7	+0·2	—0·2
Juni........	11·7	11·3	9·7	—0·4	—1.6
Juli	13·1	12·1	9·3	—1·0	—2·8
August.....	13·1	12·5	8·7	—0·6	—3·8
September ..	8·6	10·5	9·2	+1·9	—1·3
October.....	6·3	10·6	11·2	+4·3	+0·6
November...	6 6	7·7	10·1	+1·1	+2·4

Vom December bis Mai inclusive ist die Regenvertheilung in den Nord- und den eigentlichen Süd-Alpen sehr nahe dieselbe. Der Einfluss des centralen Alpenkammes äussert sich nach Süden auf seine nächste Umgebung durch eine merkliche Minderung der Niederschläge von December bis April (oder ist eine Folge der Lage zwischen Centralkamm und Süd-Alpenkette), um circa 1·3% pro Monat, oder 6·7% in Summa. Im Mai fällt, vielleicht Süd-Tirol ausgenommen, überall der gleiche Procentsatz der jährlichen Regensumme. Im Sommer (Juni—August) aber nimmt die Regenmenge constant nach Süden hin ab, am stärksten im August, der in den Nord- und Central-Alpen der regenreichste Monat zu sein scheint, während in den Süd-Alpen eine kleine Regenpause vor Eintritt der südlichen Herbstregen auf ihn fällt.

Im October und November nimmt die relative Regenmenge nach Süden hin stark zu, am auffallendsten im October, der auf der Nordseite ein trockener Monat ist, in den Süd-Alpen aber das Hauptmaximum der Regenmenge bringt.

Die Gruppen 31—34, welche die Stationen am oder nahe dem östlichen Ufer des adriatischen Meeres in sich begreifen, zeigen die Zunahme der Winterregen und Verminderung der Sommerregen in sehr hervortretender Weise.

Ort.........	Krain	Golf v. Triest	Mittleres E. Ufer	Südl. E. Ufer der Adria	Differ.
N. Breite	46°	45½	44°	41½	
Winter	18	22	28	34	+16
Sommer	27	23	15	9	—18
Max.—Min. ..	6	8	13	17	+11

Am Golf von Triest und am Quarnero tritt das Maximum des Regenfalles im October ein, weiter nach Süden nimmt die Regenmenge des November so zu, dass sie der des October gleich wird, und jenseits des 44° NBr. erhält der November das Regenmaximum, das übrigens auch an Grösse Schritt für Schritt nach Süden hin zunimmt. Die Sonderung zwischen Regen und Trockenzeit wird immer schärfer. In der Breite von Corfu fällt das Regenmaximum schon zwischen November und December, wir befinden uns hier schon an der Schwelle der eigentlichen Winterregen. Mit der Zunahme der Grösse und der Verspätung des Herbstmaximums nimmt die Regenmenge des Sommers in gleichem Masse ab. Im Golfe von Triest ist die Regenmenge des Juli noch grösser als die des Februar, im Golfe von Quarnero tritt die Regenmenge des Juli schon merklich zurück und jenseits des 45. Breitegrades ist das Juli Minimum schon vollkommen ausgesprochen. Die Abnahme der Sommerregen und Zunahme der Winterregen nach Süden zeigt folgende kleine Übersicht, zu welcher der Sicherheit wegen meist nur die längeren Reihen Verwendung fanden oder benachbarte in ein Mittel zusammengezogen wurden.

Ort	Triest	Fiume Zengg	Pola	Gospic Zara Clissa	Lesina Curzola	Ragusa	Durazzo Valona	Corfu
Breite	45½	45	45	44	43	42½	41	39½
Winter	20	23	25	26	30	31	30	40
Frühl.	22	21	21	24	20	24	19	17
Somm.	23	20	21	17	12	12	10	4
Herbst	35	36	33	33	38	33	41	39
Juli	7	4	5	3	2	2	1	0

Frühling und Herbst zeigen keine regelmässige Änderung der Regenmenge nach Süden hin, indem bald der Herbst, bald der Frühling einen Zuwachs erhält.

In Betreff der secundären Maxima ist bemerkenswerth, dass im Golf von Triest sowie im Busen von Quarnero ein Maximum zwischen Mai und Juni auftritt, schwankend zwischen diesen beiden Monaten nach Örtlichkeit und dem Zeitraum, dem die Messungen entnommen. Die Regenmenge des Mai nimmt anfangs etwas rascher ab als die des Juni, wohl in Folge von Sommergewittern, so dass an der mittleren Ostküste der Juni vielleicht noch etwas mehr Regen hat als der Mai. Gleichzeitig tritt ein ziemlich ausgesprochenes grösseres secundäres Maximum im März auf, das aber in Corfù nicht mehr zu bemerken ist.

Zum Schlusse dieser eingehenderen Darlegungen der Regenvertheilung in den einzelnen Ländern der österr. Monarchie wird es lehrreich sein, einen vergleichenden Blick auf den Eintritt der niederschlagsreichsten und der trockensten Monate über dem ganzen der Untersuchung unterzogenen Gebiete zu werfen. Dies wird ermöglicht durch folgende kleine Übersichtstabelle.

Tabelle V.

Übersicht des Eintritts und der Grösse der Extreme des monatlichen Regenfalls.

Land- od. Stationsgruppe	Haupt-Maximum		Haupt-Minimum		Diff.	Secundäres Maximum		Secundäres Minimum	
Sächs. Erzgebirge .	Juni	11·6	Jänner	5·8	5 8	Nv./Dc.	8·7	Sept.	6·7
NW. Böhmen	„	12·5	„	6·4	6·1	Nov.	8·3	Oct.	6·6
Mittl. u. südl. Böhm.	„	14·4	Febr.	4·5	9·9	„	6·6	„	6·0
NE. Böhmen	„	11·4	„	6·4	5·0	„	8·1	„	6·6
Preuss. Schlesien . .	„	13·2	„	4·7	8·5	—	—	—	—
Mähren	Aug.	13·5	Jänner	4·9	8·6	Juni	12·5	—	—
Österr. Schlesien . .	Juni / Aug.	12·6	„	4·4	8·2	—	—	—	—
West.-Galizien	Juli	14·0	„	4·6	9.4	—	—	—	—
Ost.-Galizien	Juni	14·0	„	5·4	8 6	—	—	—	—
SE. Galiz. u. Bukow.	„	15·9	„	4·1	11·8	—	—	—	—
Nördl. Siebenbürg.	„	13·0	„	4·7	8·3	—	—	—	—
Südl. Siebenbürgen	„	17·0	„	3·4	13·6	—	—	—	—
SE. Ungarn, Banat.	„	13·5	„	5·4	8·1	Nov.	8·6	Sept.	6·2
Alföld	„	12·9	Febr.	4·8	8·1	„	8·5	„	6·2
Oberung. Ebene . . .	„	11·2	„	5·4	5·8	Dec.	9·3	„	7·4
Oberung. Bergland	„	10·8	„	5·8	5·0	Nv./Dc.	9·2	„	6 9

Land- od. Stationsgruppe	Haupt-Maximum		Haupt-Minimum		Diff.	Secundäres Maximum		Secundäres Minimum	
Umg. d. Tátra	Juli	14·8	Jänner	4·4	10·4	—	—	—	—
Niederösterr. Alpen	Aug.	13·9	„	4·6	9·3	Nov.	6·5	Oct.	5·8
O.-Österr. Alp. Vorl.	Juli	13·6	„	4·9	8·7	„	6·6	„	6·0
Alp. Öst. Steierm. Salzburg	Aug.	13.5	„	5·6	7·9	Dec.	7·2	„	6·3
Nordtirol, Vorarlb..	Juli	12·6	Febr.	4·2	8·4	—	—	—	—
Ost-Kärnthen	„	14·0	„	3·8	10·2	—	—	—	—
Süds. d. H. Tauern .	Aug.	13·0	„	2·8	10·2	—	—	—	—
Oberes Drauthal ..	„	11·4	„	3·0	8·6	Oct.	11·2	Sept.	10·0
Oberes Etschthal..	„	12·5	„	2·9	9·4	„	11·0	„	10·2
Unteres Etschthal .	Mai	11·5	„	3·7	7·8	„	10·8	„	7·7
Belluno u. Friaul..	Oct.	11·4	„	5·2	6·2	Juni	10·4	Aug.	7·9
Carn. Alpen......	„	11·7	„	4·3	7·4	Mai	9·4	„	9·1
Krain............	„	11·0	„	5·2	5·8	Mai Juni	9·6	Juli	8·4
SW. Ungarn	Juni	10·7	„	5·0	5·7	Oct.	10·1	„	8·9
Oberital. Ebene ...	Oct.	11·7	„	5·5	6·2	Mai Juni	9·8	„	8·0
Golf von Triest u. Quarnero	„	13·1	„	5·6	7·5	Mai Juni	7·9	„	6·4
Mittl. Ostk. d. Adria	Nov.	15·3	Juli	2·7	12·6	März	9·7	Febr.	8·0
Südl. „ „ „	„	17·8	„	1·1	16·7	„	9·2	„	8·4

In dem grössten Theile von Österreich-Ungarn ist der Juni der regenreichste Monat: in ganz Böhmen, im östlichen Galizien und in der Bukowina, in Siebenbürgen, sowie in ganz Ungarn, das Tátra-Gebiet ausgenommen. In Mähren und Schlesien fällt im Juni und August fast die gleiche Regenmenge. West-Galizien und das Tátra-Gebiet hat das Regenmaximum im Juli.

Die Nord-Alpen sammt ihrem Vorlande von Wien bis Bregenz haben Juli- und August-Regen, das Vorland neigt zu Juliregen, die inneren Alpenthäler zu Augustregen. Die Thäler auf der Südseite der Centralkette haben im Osten Juliregen, weiter nach Westen Augustregen. Zugleich beginnt aber hier auch der September regenreicher zu werden, und schon im oberen Drauthal, sowie im oberen Etschthal und wahrscheinlich längs der ganzen Linie steigert sich der Regenfall im October wieder zu einem secundären Maximum. Man kann in dieser Gegend vielleicht unter $46^1/_2°$ den Beginn eines secundären October-Maximums

ansetzen, wovon aber das grosse kärnthnerische Becken jedenfalls eine Ausnahme bilden würde. Für Steiermark und SW.-Ungarn fehlen längere Reihen von Regenmessungen unter dieser Breite, wahrscheinlich macht weiter nach Osten die Grenze des secundären October-Maximums einen Bogen nach Süden, ungefähr der Draulinie folgend. Unmittelbar südlich vom oberen Drauthal beginnt schon das October-Maximum das Übergewicht zu erlangen über das auf den Juni zurückgewichene Sommermaximum, im oberen Gailthal (Lessachthal) sowie im Canalthale Kärnthens ist das October-Maximum das Hauptmaximum. Die Sommerregen selbst sind von Mai bis August ziemlich gleichmässig vertheilt, d. h. je nach Ort und Zeitperiode kann der Mai, der Juni oder Juli den meisten Regen des Sommerhalbjahres haben. In Krain, südlich von der Karawankenkette, ist das October-Maximum schon vollständig entwickelt; weiter nach Osten, in Agram (Pettau) Esseg, ist es ziemlich unentschieden, in welchem Monate mehr Regen fällt, im Juni oder October. In den Carnischen Alpen, im Gebiete von Belluno und Udine, sowie in der oberitalienischen Ebene herrscht das October-Maximum entschieden, ein secundäres Maximum tritt im Mai oder Juni ein. Das untere Etschthal oder das Trentino überhaupt bildet vielleicht eine kleine Ausnahme von der geschilderten Regenvertheilung durch stärkere Entwicklung der Mairegen; längere Beobachtungen sind jedoch zur Constatirung abzuwarten. Die noch weiter im Süden herrschenden Verhältnisse haben wir kurz vorher eingehender dargelegt.

Die trockensten Monate sind im ganzen österreichischen Gebiet der Jänner und Februar, und zwar nördlich von den Alpen vorherrschend der Jänner, südlich davon der Februar. Auf die ausserordentliche Regenarmuth des Februar unmittelbar auf der Südseite der Centralkette haben wir schon aufmerksam gemacht. Am 45° Breitegrad fängt an der Adria das Juli-Minim. an das Februar-Minimum zu übertreffen und wird nun zum Hauptminimum des Jahres.

Extreme erster Ordnung fallen also überhaupt nur auf folgende Monate: 1. Maxima: Juni, Juli, August, October, November (vielleicht auch Mai). 2. Minima: Jänner, Februar, Juli.

Secundäre Extreme fallen auf folgende Monate: 1. Maxima: November (December) in den Berglandschaften Böhmens

und Oberungarns (Mittelgebirge), im Banat, der grossen und kleinen ungarischen Ebene, kaum hervortretend in den Nord-Alpen; October im Übergangsgebiete zu den Herbstregen, Mai—Juni im Gebiete der Octoberregen, März im Gebiete der Novemberregen. 2. Minima: Dort wo eine Steigerung der Niederschläge im November (December) eintritt, sowie im Übergangsgebiet zu den Octoberregen treffen wir ein secundäres Minimum im October oder September, im Gebiete der Octoberregen treten secundäre Minima im August und im Juli ein.

Auf den April fällt in keiner der 34 Gruppen auch nur ein Extrem zweiter Ordnung.

Eigentliche Frühlingsregen gibt es in dem ganzen hier behandelten Gebiete nicht, innerhalb der Grenzen Österreichs auch keine Winterregen, wir haben blos Sommer- und Herbstregen. Der Übergang von den einen zu den andern erfolgt nicht allmälig, sondern sprungweise, eine Zone mit vorwiegendem Septemberregen findet sich nicht. Es bildet sich neben den Augustregen ein secundäres October-Maximum aus, das weiter nach Süden die Oberhand erhält, während der August und der Juli regenärmer werden und secundäre Minima erhalten. Indem die relative Regenmenge dieser letzteren Monate abnimmt, erhält der Juni oder der Mai ein secundäres Maximum. Es ist aber wohl zu beachten, dass dieses Hervortreten eines secundären Maximums im Mai oder zwischen Mai und Juni nicht in einer wirklichen Zunahme der relativen Regenmenge dieser Monate im Gebiete der Octoberregen begründet ist, sondern blos dadurch entsteht, dass die Mai- und Juniregen nach Süden hin langsamer abnehmen als die Juli- und Augustregen. Wir haben dies auf Seite 47 anschaulich gemacht. Der Mai hat in den Süd-Alpen, auf der oberitalienischen Ebene und noch mehr im eigentlichen Gebiete der Adria eine geringere relative Regenmenge als im Norden und Osten der Monarchie. Am niederschlagsreichsten ist der Mai in SE.-Galizien, in Siebenbürgen, im Banat und auf den ungarischen Niederungen. Noch mehr gilt alles dies vom Juni. Man darf also nicht sagen, dass zugleich mit den Octoberregen eine Steigerung der Mairegen (oder Frühlingsregen überhaupt) eintritt. Das könnte zu falschen theoretischen Anschauungen verleiten. — Ein wirklicher Zusammenhang besteht vielleicht zwischen

dem Zurückweichen des Herbstmaximums auf den November (und December) und der Steigerung der Märzniederschläge bis zu einem kleinen secundären Maximum im Süden der Adria. Nirgends in unserem ganzen Gebiete finden sich so reichliche Märzniederschläge wie im mittleren und südlichen Theile der Ostküste des adriatischen Meeres.

Eine allmälige Annäherung der beiden Maxima des März und October (abgesehen davon, dass das Märzmaximum von untergeordneter Bedeutung ist und kaum als einer der Theile des gespaltenen Wintermaximums Süd-Italiens aufzufassen wäre) in der Weise, dass sie sich nach Norden hin endlich zu einem einzigen Sommermaximum vereinigen, wie man dies gerne so dargestellt hat (auch v. Sonklar), findet auf unserem Gebiete wenigstens nicht statt. Es findet sich nirgends ein Aprilmaximum, und überhaupt keine Verknüpfung des angedeuteten secundären Märzmaximums mit dem relativen Mai- (Juni-)Maximum des Quarnero und des Golfes von Triest. Auch zeigt sich keine regelmässige Zunahme der Frühlingsregen nach Norden hin, zu Durazzo und Valona unter 41° n. Br. fallen fast ebenso reichliche Frühlingsregen wie im Quarnero und zu Pola unter dem 45. Breitegrad. Der Mai hat zu Triest, wo sein Maximum am besten hervortritt, keinen höheren Procentsatz Regen als der März im Süden. Dass der Übergang von den Octoberregen zu den Augustregen sprungweise erfolgt, habe ich schon bemerkt.

Eine Untersuchung über die Ursachen der eben geschilderten verschiedenen Jahresperioden des Regenfalles in den verschiedenen Theilen von Österreich-Ungarn muss ausserhalb der Zielpunkte dieser Abhandlung bleiben, obgleich die früher ziemlich allgemein angenommenen Ansichten hierüber gegenwärtig zum grossen Theile dem seitherigen Fortschritte der Meteorologie nicht mehr entsprechen und als ungenügend oder unrichtig erkannt worden sind. Eine derartige Untersuchung könnte aber nicht allein auf das hier bearbeitete Materiale gegründet werden, sondern müsste sich über viel grössere Länderräume erstrecken, würde also weitere Zusammenstellungen und theilweise Neubearbeitungen erfordern, was natürlich nur die Aufgabe für eine selbständige neue Arbeit sein könnte. — Wenn einmal die Resultate der Regenmessungen in Frankreich und Italien in ähn-

licher Weise wie das hier geschehen, bearbeitet vorliegen werden, wird eine solche Untersuchung mit Beiziehung der schon vorliegenden (hoffentlich bald bis zur Gegenwart ergänzten) Regentafeln für Deutschland die unumgänglich nöthige Grundlage in bequemster Form dargeboten finden. Nur über eine der in meiner Abhandlung hervorgehobenen Eigenthümlichkeiten der jährlichen Regenvertheilung kann eine theoretische Ansicht schon jetzt aufgestellt werden, weil sie eine locale Erscheinung betrifft, zu deren Studium die Berg- und Gebirgsländer Österreichs die beste Gelegenheit bieten, wenngleich die nöthigen Messungen noch bei weitem nicht im zureichenden Ausmasse vorliegen. Es ist dies die Steigerung der Winterniederschläge in höheren Lagen der Berg- und Gebirgsabhänge (wohl vornehmlich an der dem feuchten Winde zugekehrten Seite) und die damit in Verbindung stehende Zunahme der Sommerregen in Bergkesseln (Böhmen, Siebenbürgen) und Hochgebirgsthälern (östl. Tátra, Sulden etc.)

Herr Hill hat durch eine Untersuchung über die Höhe, in welcher im nordwestlichen Himalaya die grösste Regenmenge fällt, man darf wohl sagen bis zur Evidenz nachgewiesen, dass dies in jener Region stattfindet, in welcher die feuchten Winde zuerst durch die mit dem Aufsteigen verbundene Erkaltung ihren Wasserdampf als Regen (oder Schnee) abzugeben gezwungen werden. Ist dies richtig, so müssen wir annehmen, dass die Höhenzone des reichlichsten Regenfalls (soweit derselbe nicht von localer aufsteigender Luftbewegung, wie bei vielen Sommergewittern im Gebirge abhängt) mit den Jahreszeiten bei uns eine erhebliche periodische Senkung und Hebung erfährt, indem im Winter der Thaupunkt der feuchten Winde bei deren Aufsteigen in viel geringerer Höhe schon erreicht wird als im Sommer. Je höher die Gebirgszüge sind, welche ein Land oder ein Thal allseitig gegen die regenbringenden Winde abschliessen, desto ärmlicher werden die Niederschläge des Winters in demselben sein, umsomehr, da die Veranlassung zu localen Schauern durch aufsteigende Luftbewegung innerhalb des Beckens um diese Zeit fast oder ganz mangelt. Mit steigender Temperatur werden die Winde mehr und mehr Wasserdampf über dem umschlossenen Becken selbst condensiren können, und wird auch die Gelegenheit zu localen Condensationen häufiger.

Die Mittelgebirge, die Böhmen umschliessen und andere Mittelgebirge Deutschlands scheinen nun gerade in jene Höhen zu reichen, in welchen der Winterniederschlag erheblich gesteigert wird (vielleicht schon bis zu einem Maximum), während im Sommer die Hauptmasse des atmosphärischen Wasserdampfes noch über sie hinwegziehen kann. Daher treffen wir daselbst eine relative Steigerung der Winterniederschläge bis zu deren Vorwiegen mitten im Gebiete der ausgesprochenen Sommerregen. Dass wir in den Alpen diese Zone nicht wiedergefunden haben, liegt jedenfalls nur in der Lage der Stationen, die sich hier bei gleicher oder viel grösserer Seehöhe in mehr oder minder umschlossenen Thälern befinden, welche umgekehrt eine Tendenz zu niederschlagsarmen Wintern bedingen. Hätten wir Regenmessungen von Orten an der Aussenflanke der Alpen, die in sehr verschiedenen Höhen an den Abhängen oder auf den Kämmen selbst liegen würden, dann dürften wir voraussichtlich dasselbe Phänomen nur viel deutlicher nach beiden Richtungen hin entwickelt finden, eine anfängliche Zunahme der relativen Menge der Winterniederschläge bis zu einem Maximum in einer gewissen Höhe, von welcher an wieder eine Abnahme derselben nach oben eintreten würde. Es könnte aber auch sein, dass wegen der Höhe der Alpenkämme, die viel grösser ist als die der deutschen Mittelgebirge, die Wirkung derselben auf die Steigerung der Sommerregen, noch dazu in wärmeren Breiten so gross ist, dass ein relatives Wintermaximum nicht mehr zum Vorschein kommt, dasselbe also dem Mittelgebirge eigenthümlich sein könnte. Die Maximalzone des Regenfalls wird wohl im Sommer in grössere Höhen hinaufrücken, aber den Kamm nicht überschreiten können, wie dies im Mittelgebirge der Fall ist, daher auch der relativ geringere Procentsatz der von dem Winde herbeigeführten Wasserdampfmenge, der in dem tieferen Niveau niederfällt, noch immer grösser sein kann als der maximale des Winters bei geringerem Wassergehalt der Atmosphäre.

Unsere Alpenstationen in Österreich bieten für eine Untersuchung dieser fraglichen Verhältnisse noch kein Materiale, vielleicht aber würden jene der Schweiz wenigstens eine theilweise Antwort auf die angeregten Fragen geben können.

Tabelle VI.

Monat- und Jahressummen des Regenfalls in Millim.

Station ...	Rum-burg	Boden-bach	Böhm. Leipa	Weiss-wasser	Leit-meritz	Lobositz	Ober-leitensd.	Schössl	Eger	Topl
Seehöhe...	386	140	271	304	182	161	300	330	455	668
Z. d. Jahre.	10	50	24	14	17	13	11½	23	10½	13
December.	68	50	38	61	30	36	48	17	45	48
Jänner....	63	41	31	35	33	26	31	23	36	35
Februar...	54	43	36	48	28	29	43	21	43	40
März	76	44	34	49	32	27	40	22	39	50
April.....	55	41	30	47	30	32	39	24	38	39
Mai	72	57	47	59	54	45	40	57	58	60
Juni......	73	76	60	64	71	64	70	74	75	63
Juli	68	80	56	71	72	53	51	54	71	63
August ...	84	64	60	57	55	41	54	56	50	64
September	52	44	35	42	37	23	34	38	40	61
October...	40	40	30	49	41	31	45	26	43	42
November	82	50	37	64	39	40	54	27	47	50
Jahr......	787	630	494	646	522	447	549	439	585	615

Station ...	Pilsen	Breznitz	Schütt.-hofen	Rehberg	Duschl-berg	Hohen-furth	Krumau	Budweis	Frauen-berg	Prag
Seehöhe ..	319	460	461	850	902	577	507	425	390	202
Z. d. Jahre.	27½	9	10½	17	10½	16	21	12	10½	50
December.	26	65	35	156	105	30	35	34	25	25
Jänner....	23	47	63	176	85	31	27	30	21	23
Februar...	26	35	39	98	131	19	22	33	16	21
März	25	47	75	177	104	35	40	46	30	28
April.....	46	47	51	102	70	43	38	49	32	38
Mai	64	66	80	147	87	69	73	72	58	52
Juni......	76	103	104	168	102	113	79	89	67	72
Juli	58	61	85	171	100	110	96	92	68	60
August ...	59	76	90	118	123	119	70	99	72	55
September	38	44	61	97	85	71	46	58	37	37
October...	33	23	37	95	94	56	40	33	23	27
November	30	62	45	159	127	55	40	34	24	31
Jahr......	504*	677	765*	1664?	1213	751	606	669	473	469

Station ...	Smečna	Pürglitz	Czaslau	Deutsch-brod	Hohenelbe	Trautenau	König-grätz	Senften-berg	Landskron	Mährisch-Schönbg.
Seehöhe ..	374	333	275	406	490	442	224	433	358	341
Z. d. Jahre.	17	$17\frac{1}{2}$	27	40	32	10	30	20	22	$13\frac{2}{3}$
December.	33	17	26	41	97	66	48	67	64	56
Jänner	33	24	23	38	94	73	47	52	52	41
Februar...	15	22	27	29	67	67	32	63	35	56
März	28	20	29	38	75	85	40	54	51	54
April	32	36	40	44	65	75	53	55	48	42
Mai	59	61	39	59	67	103	64	58	69	51
Juni	64	80	63	81	90	97	82	88	99	77
Juli	64	69	63	75	89	127	68	88	86	65
August ...	46	62	58	75	87	134	84	102	76	61
September	48	34	33	45	66	95	53	58	58	41
October...	27	34	26	36	78	79	41	50	42	51
November	33	30	30	39	88	72	49	60	65	56
Jahr......	482	489	457	600	963	1073?	661	795	745	651

Station ...	Datschitz	Nikolsbg. Grussbach	Brünn	Kremsier	Rottalo-witz	Bistritz a. H.	Speitsch	Hochwald	Barzdorf	Troppau
Seehöhe ..	464	200	232	200	468	333	365	306	258	260
Z. d. Jahre.	11	10	31	$8\frac{2}{3}$	$11\frac{1}{6}$	$7\frac{1}{2}$	10	$15\frac{3}{4}$	11	14
December.	44	35	31	25	66	35	47	48	42	34
Jänner	29	20	28	29	46	17	31	35	28	20
Februar...	29	27	27	21	53	33	36	35	31	27
März	39	27	31	41	68	36	34	58	45	38
April	43	26	29	30	55	40	43	54	54	46
Mai	51	55	58	50	78	85	68	84	67	60
Juni	78	47	63	79	90	84	59	105	67	88
Juli	61	61	55	60	83	72	81	104	69	74
August ...	79	66	72	107	78	75	62	101	72	84
September	32	31	33	51	59	48	35	65	42	59
October...	34	32	36	37	74	40	46	52	39	36
November	43	28	41	31	66	34	35	45	43	37
Jahr......	562	455	504	561	816	599	577	786	599	603

Station ...	Oderberg	Teschen	Bielitz-Biala	Wadowice	Makow	Krakau	Bochnia	Jodlownik	Kolaczyce	Dobřzechow
Seehöhe ..	216	302	344	268	357	220	226	341	232	240
Z. d. Jahre.	11½	15	16	10⅙	5⅓	29	12⅓	9½	10½	10⅓
December .	28	42	53	72	40	39	45	50	49	40
Jänner	25	36	41	45	30	27	42	35	34	27
Februar...	25	38	51	57	24	31	45	38	43	30
März	35	51	54	86	38	35	39	64	44	44
April	37	43	61	86	74	42	58	75	58	52
Mai	50	63	79	133	88	62	75	93	80	72
Juni	74	87	101	116	117	82	104	97	95	82
Juli	78	84	98	131	138	91	95	113	93	92
August ...	80	101	88	97	116	83	94	105	81	83
September	48	63	68	106	71	55	62	79	67	70
October...	45	52	48	65	59	45	38	56	43	46
November	40	48	50	58	51	38	44	49	41	39
Jahr......	565	708	792	1052	846	630	741	854	728	677

Station ...	Rzeszow	Jaroslaw	Lemberg	Zlozow	Tarnopol	Drohobycz	Stanislau	Kolomya	Czernowitz
Seehöhe ..	214	204	298	273	304	234	267	290	260
Z. d. Jahre.	19	9	44¾	15	17	8⅓	16½	7⅔	16
December .	33	47	42	42	32	38	31	39	27
Jänner	31	29	38	31	25	33	23	34	25
Februar...	33	27	32	38	31	29	27	38	25
März	44	33	46	43	38	55	33	47	43
April	46	52	48	46	41	61	42	46	42
Mai	61	81	78	64	62	116	69	113	72
Juni	67	89	97	91	81	170	87	124	100
Juli	91	96	94	90	80	156	97	102	92
August ...	76	72	77	71	63	94	82	76	78
September	47	70	50	64	48	73	60	56	47
October...	38	35	40	42	40	63	51	43	31
November	31	39	42	41	33	46	35	27	33
Jahr......	598	670	684	663	574	934	637	745	615

Station ...	Bistritz (Wallend.)	Sächsisch-Regen	Klausenburg	Schässburg	Mediasch	Hermannstadt	Kronstadt	Bukarest	Alt-Arad	Szegedin
Seehöhe ..	350	370	360	340	270	410	590	88	140	90
Z. d. Jahre.	25	$10\frac{2}{3}$	$13\frac{1}{3}$	20	15	28	$18\frac{2}{3}$	$6\frac{1}{2}$	10	$20\frac{1}{2}$
December.	50	47	31	39	34	30	44	38	52	44
Jänner....	31	25	24	24	21	20	27	35	44	37
Februar...	36	33	23	32	23	27	32	26	28	28
März	54	46	32	48	39	40	48	56	35	32
April	52	54	35	58	53	49	54	30	38	39
Mai	82	83	62	95	85	81	87	36	69	60
Juni	99	86	56	121	111	115	125	54	91	64
Juli	73	77	66	94	97	106	111	69	50	50
August ...	79	69	73	71	71	74	69	85	65	51
September	47	41	44	46	42	48	72	44	32	31
October...	45	46	33	34	34	34	44	27	53	31
November	50	42	25	37	33	35	48	43	44	48
Jahr......	698	649	504	699	643	659	761	543	601	515

Station ...	Debreczin	Nyiregyháza	Erlau	Budapest	Martinsbg.	Komorn	Gran	Leva	Neutra	Nedanocz
Seehöhe ..	124	120	180	150	280	116	116	160	170	190
Z. d. Jahre.	$24\frac{3}{4}$	$10\frac{1}{2}$	$14\frac{1}{3}$	$28\frac{1}{2}$	9	$14\frac{1}{2}$	$12\frac{1}{3}$	$12\frac{1}{3}$	18	13
December.	48	47	33	44	63	53	43	52	47	54
Jänner ...	44	43	28	35	30	28	29	39	27	36
Februar...	28	28	19	25	33	35	23	35	33	47
März	47	39	37	39	38	48	21	39	43	42
April	39	35	46	34	47	41	35	40	37	42
Mai	62	64	49	61	65	53	65	51	53	60
Juni	81	89	72	57	47	76	60	66	58	57
Juli	82	67	61	54	57	50	56	48	51	53
August ...	63	53	43	47	55	65	58	59	59	62
September	33	48	36	39	55	32	35	37	36	38
October...	47	46	38	41	55	47	53	47	49	53
November	51	47	42	51	54	49	56	58	45	54
Jahr......	625	606	504	527	599	577	534	571	538	598

Station ..	Schemnitz	Losoncz	Rosenau	Neusohl	Árva-váralja	Poronin	Kesmark	Leutschau	Eperies	Steinam-anger
Seehöhe ..	610	200	290	370	500	740	640	530	260	210
Z. d. Jahre.	21	$11\frac{1}{2}$	$13\frac{2}{3}$	13	$14\frac{1}{3}$	$9\frac{3}{4}$	$19\frac{1}{2}$	$16\frac{1}{2}$	9	$8\frac{2}{3}$
December.	84	47	50	79	71	55	35	40	39	48
Jänner....	58	39	33	59	46	37	23	28	25	29
Februar...	58	27	15	46	59	40	24	33	19	22
März	60	36	44	66	60	62	32	37	28	46
April.....	54	27	45	53	55	67	39	40	54	45
Mai	78	44	66	82	78	115	65	69	62	50
Juni......	87	52	77	88	89	110	87	98	99	77
Juli	76	41	83	76	105	137	93	96	104	82
August ...	93	45	80	72	103	134	76	73	80	78
September	58	25	48	79	79	82	42	50	53	44
October...	80	47	67	79	65	50	36	38	45	68
November	84	47	45	85	71	48	25	37	35	31
Jahr......	870	477	653	864	881	937	577	639	643	620

Station ...	Ober-schützen	Ödenburg	Ungarisch-Altenburg	Pressburg	Wien	Kalksburg	Wiener-Neustadt	Neun-kirchen	Reichenau a. Schneeb.	Gutenstein
Seehöhe ..	360	220	130	150	200	260	270	360	480	470
Z. d. Jahre.	12	$13\frac{3}{4}$	$19\frac{1}{6}$	24	34	14	$17\frac{1}{2}$	$5\frac{3}{4}$	11	$6\frac{1}{2}$
December.	43	69	50	54	40	48	35	36	73	64
Jänner....	28	42	31	35	35	43	23	34	63	41
Februar...	14	34	29	43	36	46	27	39	62	69
März	38	55	38	47	43	59	36	65	96	77
April.....	41	39	36	37	42	50	41	53	90	55
Mai	67	60	53	55	64	80	64	79	131	91
Juni......	90	84	58	62	66	77	77	97	93	109
Juli	107	84	46	49	65	68	76	116	144	138
August ...	112	82	62	55	72	70	87	102	149	106
September	66	50	47	39	45	44	48	64	79	77
October...	51	57	47	41	44	49	31	23	79	62
November	45	48	41	58	43	42	37	36	68	66
Jahr......	702	704	538	575	595	676	582	744	1127	955

Station ...	Melk	S. Florian	Linz	Krems-münster	Kirchdorf	S. Georgen	Salzburg	Ischl	Alt-Aussee	Markt Ausseo
Seehöhe ..	250	290	380	380	450	560	420	470	950	660
Z. d. Jahre.	7	15	27	50	20	16	30	21	27	15
December.	28	64	49	61	86	72	59	121	142	142
Jänner....	15	43	42	52	56	63	52	95	126	124
Februar...	19	50	49	52	66	78	55	100	144	111
März	35	66	52	63	82	90	68	122	161	109
April.....	45	62	54	78	102	93	91	123	154	89
Mai	87	93	78	98	125	106	118	155	170	115
Juni.. ...	74	82	84	118	137	120	154	169	210	141
Juli	97	106	97	135	149	131	170	210	230	178
August ...	91	107	89	130	137	141	156	209	236	185
September	52	75	64	82	92	107	104	130	148	93
October...	32	46	41	64	68	66	66	89	110	102
November	36	68	54	63	81	85	65	102	140	79
Jahr......	611	862	753	996	1180	1152	1158	1625	1971	1468(?)

Station ...	Admont	S. Lam-brecht	Tamsweg	Bad Gastein	Haller Salzberg	Innsbruck	Bludenz	Dornbirn	Bregenz	Altstätten
Seehöhe ..	670	1040	1010	1020	1470	600	580	460	410	480
Z. d. Jahre.	13	11	11	19	8	24½	17	7	8	15
December.	64	72	52	76	55	62	69	88	98	94
Jänner....	62	36	33	47	131	45	58	65	88	69
Februar...	46	26	35	41	74	37	40	62	95	62
März	79	47	45	61	98	63	92	117	113	96
April.....	54	52	53	65	102	67	104	110	130	115
Mai	95	83	61	87	110	74	104	117	152	121
Juni......	129	117	73	118	135	102	140	166	217	162
Juli	150	122	82	137	155	114	158	172	179	164
August ...	145	136	102	159	132	108	153	181	157	161
September	87	89	74	111	102	82	112	114	126	98
October...	70	72	46	84	102	54	101	123	92	105
November	57	68	51	84	54	64	66	94	104	90
Jahr......	1038	920	707	1070	1250	872	1197	1409	1551	1337

Station ...	Marienbg.	Sulden	S. Martin	Meran	Bozen	Roveredo	Riva	Lardaro	Gratz	S. Paul
Seehöhe ..	1320	1830	630	310	260	210	80	740	340	390
Z. d. Jahre.	20	15	$17\frac{3}{4}$	10	$10\frac{1}{3}$	7	10	$9\frac{1}{2}$	30	$23\frac{1}{2}$
December.	43	44	51	59	41	41	101	120	41	38
Jänner....	44	32	57	18	25	67	48	52	28	28
Februar...	28	22	25	16	27	25	55	38	28	21
März	38	49	62	33	39	113	69	82	41	37
April.....	46	60	90	36	57	67	124	164	50	47
Mai	67	82	108	79	89	95	129	181	85	81
Juni......	64	106	117	86	76	103	117	129	103	92
Juli	87	112	107	67	108	71	91	136	109	112
August ...	86	129	133	63	75	83	109	134	108	88
September	76	91	106	64	69	82	85	87	80	71
October...	70	88	109	110	81	119	111	146	62	77
November	58	54	95	58	65	106	111	136	57	45
Jahr......	707	869	1060	689	752	972	1150	1405	792	737

Station ...	Lölling	Hüttenbg.	Althofen	Klagenfurt	Tiffen	S. Peter	Maltein	O.-Vellach	Prägraten	Sachsen-burg
Seehöhe ..	1100	780	700	440	630	1220	820	670	1300	550
Z. d. Jahre.	$9\frac{1}{2}$	$10\frac{1}{2}$	$15\frac{1}{3}$	66	$8\frac{1}{3}$	24	$13\frac{3}{4}$	9	14	20
December.	34	41	21	55	28	49	40	38	73	42
Jänner....	28	14	24	39	56	30	53	47	59	37
Februar...	14	16	20	35	34	19	25	25	36	16
März	38	34	26	50	62	41	46	36	59	41
April.....	48	43	46	64	58	77	51	46	69	46
Mai	78	75	71	93	94	105	80	84	84	85
Juni......	106	111	90	109	144	113	100	93	95	80
Juli	101	121	104	125	159	135	98	99	112	79
August ...	109	115	95	115	141	150	105	101	114	88
September	73	98	70	100	126	132	106	88	97	90
October...	66	69	79	98	79	125	69	138	78	86
November	37	48	53	79	68	61	62	69	85	67
Jahr......	732	785	699	961	1049	1037	835	864	961	757

Station ...	Berg	Lienz	Tröpolach	Würmlach	S. Jakob	Cornat	Saifnitz	Raibl	Pontafel	Tolmezzo
Seehöhe ..	710	680	590	710	940	1070	790	980	570	330
Z. d. Jahre.	11	22	20	4	11¼	9	25⅓	15	10	22
December.	104	56	114	55	52	91	101	186	177	184
Jänner....	43	46	74	159	40	61	80	133	79	175
Februar...	61	27	59	32	40	93	52	80	58	141
März	71	53	79	159	63	109	120	168	142	148
April.....	125	59	96	174	62	139	107	196	157	172
Mai	122	84	141	156	115	146	142	182	200	174
Juni......	138	91	112	154	94	145	129	172	160	207
Juli	133	90	135	177	117	146	139	170	168	219
August ...	137	95	127	164	88	147	139	207	173	172
September	103	74	140	129	125	103	146	196	156	205
October...	142	91	184	226	114	162	162	263	203	274
November	135	63	135	127	76	154	124	230	197	350
Jahr......	1314	829	1396	1712	986	1496	1441	2183	1870	2421

Station ...	Krainburg	Stein	Cilli	Laibach	Idria (S. Magd.)	Rudolfs-werth	Gradatz	Gottschee	Pettau	Agram
Seehöhe ..	390	460	230	290	850	160	180	490	210	160
Z. d. Jahre.	14	8⅓	26	24	12	18	7½	7⅘	15	19½
December.	111	110	78	113	93	80	101	144	105	60
Jänner....	96	56	56	87	108	66	57	91	77	48
Februar...	91	63	50	82	66	52	61	110	57	44
März	125	89	85	97	147	94	70	113	97	63
April.....	124	115	80	94	103	75	94	137	84	67
Mai	130	142	105	126	176	96	111	151	99	91
Juni......	121	159	119	128	127	120	101	140	119	94
Juli	113	119	115	122	105	99	84	105	112	82
August ...	138	122	105	128	109	103	80	98	137	83
September	158	169	117	141	164	104	133	174	105	77
October...	148	141	116	178	231	109	127	150	118	99
November	113	126	83	127	218	104	94	136	90	88
Jahr......	1468	1411	1109	1423	1647	1105	1113	1549	1200	896

Station ...	Fünf-kirchen	Esseg	Pancsova	Czakova	Lugos	Ruksberg	Oravicza	Orsova	Udine	Görz
Seehöhe .	260	91	60	90	180	380	270	54	110	94
Z. d. Jahre.	12½	7½	10	8	8	12	12½	9	52	11¼
December.	46	78	43	38	47	101	83	86	108	149
Jänner....	38	50	47	37	62	44	51	53	88	99
Februar..	29	40	44	34	72	65	52	47	83	74
März	44	65	50	52	86	73	76	41	86	98
April.....	60	65	40	31	84	86	69	67	114	120
Mai	76	57	51	65	158	123	123	93	140	154
Juni......	93	66	88	85	193	134	141	85	162	156
Juli	66	59	79	51	134	115	134	68	151	142
August ...	51	52	62	60	136	97	103	64	131	141
September	70	56	52	30	52	74	64	54	156	173
October...	67	63	49	44	97	67	63	78	170	191
November	76	62	65	50	125	74	66	77	141	160
Jahr......	716	713	670	577	1246	1053	[1025][1]	813	1530	1657

Station ...	Triest	Pirano	Fiume	Zengg	Pola	Gospic	Zara	Clissa	Lesina	Curzola
Seehöhe ..	30	—	20	30	30	570	10	340	20	20
Z. d. Jahre.	38½[2]	15	11	8	15	9⅓	8⅓	8⅓	19½	11
December.	76	112	162	135	81	186	64	74	100	105
Jänner....	67	93	107	53	65	123	92	63	64	86
Februar..	62	50	89	72	60	93	41	57	75	82
März	69	67	110	63	73	148	94	64	70	91
April.....	78	58	120	70	52	130	34	56	47	44
Mai	99	59	128	90	54	126	38	52	33	46
Juni......	90	67	130	82	64	106	44	69	44	38
Juli	78	62	59	40	46	71	23	21	19	21
August ...	90	80	116	124	79	93	68	38	43	44
September	126	109	137	121	69	168	66	35	71	99
October...	166	152	215	156	101	201	89	57	97	129
November	113	146	160	141	105	190	108	125	131	145
Jahr......	1114	1055	1533	1147	[849][3]	1635	761	[702]	794	930

[1] 1867/71 (5 J.) 1324, 1873/78 (6 J.) 795. — [2] 1841/79. — [3] corr. 991.

Station ...	Ragusa	Durazzo	Valona	Corfù		Annaberg	Rehefeld	Georgen-grün	Reitzen-hain	Ober-wiesenth.
Seehöhe ..	20	7	10	30		610	690	720	780	930
Z. d. Jahre.	16	$9\frac{1}{4}$	16	$16\frac{1}{2}$		14	14	14	$15\frac{1}{2}$	19
December.	185	186	130	241		50	77	79	61	81
Jänner....	184	76	113	171		32	50	52	36	59
Februar...	141	85	88	122		52	79	74	52	68
März	148	100	108	108		50	63	72	56	77
April.....	123	57	53	68		54	74	72	65	70
Mai	118	41	40	47		68	74	84	72	74
Juni......	73	49	43	21		90	97	115	106	93
Juli	31	12	13	6		72	97	99	84	86
August ...	88	48	48	29		63	77	63	72	84
September	94	44	103	103		52	54	59	50	65
October...	192	181	142	164		45	65	54	56	68
November	246	215	195	238		52	81	77	65	79
Jahr......	1623	1094	1076	1318		680	888	900	775	904

Ein neues chemisches Photometer mittelst Quecksilber-Oxalat zur Bestimmung der Intensität der ultravioletten Strahlen des Tageslichtes und Beiträge zur Photochemie des Quecksilberchlorides.

Von Dr. **Joseph Maria Eder.**

Wässeriges Quecksilberchlorid zersetzt sich nach Boullay[1] im Sonnenlichte in Quecksilberchlorür, Salzsäure und Sauerstoff. Jedoch geht diese Zersetzung äusserst langsam vor sich. Die Lösungen des Quecksilberchlorides in Äther (A. Vogel),[2] sowie in Alkohol zersetzen sich ungleich rascher. Nicht nur Äther und Alkohol, sondern alle organischen Substanzen, welche oxydationsfähig sind, befördern die Zerlegung des Quecksilberchlorides in Chlorür und Chlor, welches schliesslich eine oxydirende Wirkung auf die organischen Substanzen äussert.

Ich beobachtete eine bedeutende Zunahme der durch Licht bewirkten Ausscheidung von Quecksilberchlorür, wenn einer gesättigten wässerigen Quecksilberchloridlösung Oxalsäure, Ameisensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Äpfelsäure, Seignettesalz, Rohrzucker, Traubenzucker, Mannit, Tannin, Pyrogallussäure zugesetzt wurde. Diese Lösungen werden am Tageslichte (besonders in der Sonne) bald getrübt und scheiden einen Niederschlag von Quecksilberchlorür aus, welcher häufig mit organischen Substanzen verunreinigt ist (z. B. beim Tannin). Die Zersetzung eines Gemenges von Quecksilberchlorid mit Oxalsäure geschah von allen erwähnten Substanzen am raschesten und die Lichtempfindlichkeit eines derartigen Gemenges wurde nur durch

---

[1] Gehlen's Journ., Bd. 2, pg. 91; Landgraebe, Über das Licht. 1834, pag. 97.

[2] Es bildet sich dabei Quecksilberchlorür und Quecksilbercarbonat.

das Gemisch von Quecksilberchlorid mit Ammoniumoxalat übertroffen. Desshalb wendete ich mein Augenmerk hauptsächlich diesen Gemengen zu. Ich werde sie einzeln behandeln und erwähne gleich, dass ich mein Photometer auf die Zersetzung eines Gemenges von Quecksilberchlorid mit Ammoniumoxalat gründe.

Quecksilberchlorid und Oxalsäure.

Die gemischten Lösungen dieser beiden Verbindungen bleiben, selbst wenn sie ganz concentrirt und zu etwa gleichen Theilen gemischt waren, beim Aufbewahren unter vollständigem Lichtausschluss ganz klar und unverändert. Ich fand eine bei einer mittleren Temperatur von 16° C. aufbewahrte Probe noch nach einem Monat ohne Spuren einer Zersetzung. Nach Schoros[1] soll sich das Gemenge beim Erhitzen (ohne dass Licht darauf fällt) schwach trüben. Ich konnte keine baldige Zersetzung des Gemenges in der Siedehitze constatiren, sobald alles (auch schwaches) Tageslicht ausgeschlossen war. Erst als ich ein Gemenge von 1 Vol. gesättigter Quecksilberchloridlösung mit 2 Vol. gesättigter Oxalsäurelösung durch 6 Stunden in einem vor Licht geschützten Wasserbade auf 100° C. erhitzte, war eine sehr schwache Trübung bemerkbar; die zum Versuche dienenden 100 CC. hatten aber keinen wägbaren Niederschlag ausgeschieden.

Becquerel hatte in Gemeinschaft mit Fremy gefunden, dass ein Gemenge von Oxalsäure und Quecksilberchlorid ohne Gasentwicklung im Lichte sich trübt und einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür ausscheidet.[2] Diese Bemerkung fand ich soweit richtig, als anfangs aus der Flüssigkeit kein Gas entweicht, wohl aber gegen das Ende der Operation. Das bei dieser Zersetzung frei werdende Chlor oxydirt die Oxalsäure zu Kohlensäure (unter gleichzeitiger Bildung von Salzsäure), welche anfangs von der wässerigen Lösung absorbirt wird und erst, wenn diese gesättigt ist, entweicht. Wird das lichtempfindliche Gemenge, noch bevor es dem Lichte ausgesetzt ist, mit Kohlensäure ge-

---

[1] Ber. chem. Ges. Bd. 3, pg. 13; Chem. Centrbl. 1870, pg. 65.

[2] Becquerel, La lumière, ses causes et ses effets. 1868. 2 Bde., 2, pg. 69.

sättigt, so entweicht die bei der Reaction frei werdende Kohlensäure gleich zu Beginn der Zersetzung.

Becquerel suchte diese Reaction zur Construction eines chemischen Photometers zu verwenden, indem er 6·5 Grm. Quecksilberchlorid und 12·5 Grm. Oxalsäure in 100 CC. Wasser löste, dem Lichte aussetzte und vorschlug, das ausgeschiedene Quecksilberchlorür zu wägen. Er bemerkte wohl, dass die Zersetzung nicht regelmässig verläuft, glaubte aber die Resultate ein und derselben Versuchsreihe durch die Formel

$$P = C\left(1 - \frac{1}{e^{at}}\right)$$

ausdrücken zu können, wo P das Gewicht des ausgeschiedenen Quecksilberchlorürs bedeutete, t die Zeit der Exposition am Lichte, und C eine Constante, die das Gesammtgewicht des Chlorürs angibt, welches in einer sehr langen Zeit aus der Lösung ausgeschieden werden kann; e und a sind ebenfalls Constante.

Bei der näheren Betrachtung erscheint aber diese Formel ganz unbrauchbar, weil die Grösse der Constanten nirgends angegeben ist und die Zeit t der Exposition am Lichte zu verschiedenen Jahres- und Tageszeiten einen variablen Werth und Effect hat. Die Wirkung des Lichtes auf dieses Gemenge nimmt mit der Dauer derselben bedeutend ab.

In seinem interessanten Werke „Étude sur la force chimique continue dans la lumière du Soleil, 1875“, verwirft Marchand die Verwendung des Quecksilberchlorides wegen seiner unregelmässigen Zersetzung im Lichte und geht auf die Benützung eines lichtempfindlichen Gemenges von Oxalsäure und Eisenchlorid über.

Ich suchte die Ursache und Grösse dieser Unregelmässigkeiten bei der Zersetzung von Quecksilberchlorid mit Oxalsäure im Lichte zu erforschen, um dieselben entweder zu beseitigen oder corrigiren zu können.

Die Concentration und die Mischungsverhältnisse der Lösungen von Quecksilberchlorid und Oxalsäure haben auf die Schnelligkeit der Zersetzung durch das Licht grossen Einfluss. Hier differiren die Angaben Becquerel's und Marchand's. Der erstere gab zum Quecksilberchlorid etwa die doppelte Menge Oxalsäure,

um die beste Wirkung zu erzielen, der letztere aber will auf 6·5 Gewichtstheile Quecksilberchlorid (2 Äquivalente) nur 1·56 Gewichtstheile Oxalsäure (1 Äquivalent) nehmen, um die grösste Lichtwirkung zu ermöglichen und setzt hinzu, eine grössere Menge von Oxalsäure sei nicht nur überflüssig, sondern wirke sogar verzögernd. Nach Marchand soll Becquerel's Lösung unter dem Einflusse derselben Lichtwirkung etwa 14% weniger Quecksilberchlorür als die seinige ausscheiden; als Grund nimmt er das langsamere Sedimentiren des Niederschlages an, welcher das Eindringen des Lichtes verhindere.

Meine Versuche bestätigen die Angabe Marchand's nur zum Theile.

Ich exponirte im Mai 1879 in Flaschen von gleich grosser Oberfläche und Inhalt Lösungen von verschiedener Zusammensetzung, indem ich Sorge trug, dass das Licht auf alle Proben in gleicher Weise fiel. Belichtet wurde in der Regel einige Stunden; wenn es nicht ausdrücklich erwähnt ist, niemals über einen Tag. Die Niederschläge wurden noch am selben Tage gesammelt, gewaschen und am anderen Tage bei 100° C. auf einem tarirten doppelten Filter getrocknet und gewogen.

100 CC. der zwei Lösungen ergaben in derselben Zeit folgende Mengen von Quecksilberchlorür:

Becquerel's Lösung	1·862 Grm.	Quecksilberchlorür,
Marchand's „	1·885 „	„ .

Die letztere hatte also mehr Chlorür ausgeschieden und sich rascher geklärt. Sie enthielt 1·56% Oxalsäure, während die erstere 12·5 % enthielt; beide aber enthielten gleichviel (6·5%) Sublimat. Bei noch weiterer Verminderung der Oxalsäure unter 1% nahm die Wirkung des Lichtes auffallend ab. Ebenso kann man sich leicht überzeugen, dass das Verdünnen der Photometerlösung mit Wasser die reducirte Salzmenge vermindert.

Es wurde eine zweite Versuchsreihe angestellt, um zu sehen, ob nicht ein Übermass von Oxalsäure die Lichtwirkung auf Lösungen von verschiedenem Quecksilbergehalt gleichmässiger macht. Es wurden 30 CC. von Lösungen dem Lichte ausgesetzt, welche folgende Zusammensetzung hatten:

Das Gemenge enthielt:

Procente Quecksilberchlorid	Procente Oxalsäure	Ausgeschiedene Menge Quecksilberchlorür
3·3	2	0·201 Grm.
2·5	3	0·282 "
1·25	3	0·280 "
1·7	4	0·371 "
1·25	4	0·365 "
1·25	1·0	0·074 "

Daraus geht hervor, dass bei einer grossen Verdünnung der Quecksiberchloridlösung jene Gemenge am lichtempfindlichsten sind, welche einen Überschuss von Oxalsäure enthalten. Die Zersetzung geht dann unter Umständen fünfmal rascher vor sich. Wenn eine grosse Menge von Oxalsäure vorhanden ist, so kann man die Menge des Quecksilberchlorides bedeutend vermindern, ohne dass der durch das Licht ausgeschiedene Niederschlag in störendem Masse abnehmen würde, wenn nur die Concentration der Oxalsäure gleich bleibt. Enthält das Gemenge nur $1^1/_2{}^0/_0$ Oxalsäure, so sinkt die Zersetzung durch das Licht mit abnehmendem Gehalte an Quecksilberchlorid rapid.

Von Gemengen von Quecksilberchlorid mit überschüssiger Oxalsäure (2 Vol. einer $6^0/_0$igen Oxalsäurelösung mit 1 Vol. einer $5^0/_0$igen Sublimatlösung) hoffte ich eine ziemlich regelmässige Zersetzung. Ich glaubte, dass die bei längerem Gebrauch eintretende Schwächung der Lösung an Quecksilber zufolge der reichlich vorhandenen Oxalsäure das Gemisch nicht zu träge gegen die Lichtwirkung machen würde. Trotzdem täuschten mich meine Erwartungen. 100 CC. meines Gemisches wurden dem Lichte ausgesetzt, von dem 0·420 Grm. betragenden Quecksilberchlorür-Niederschlag abfiltrirt und mit einer frischen Lösung zugleich dem Lichte exponirt. In einer Stunde hatte das einmal benützte Gemenge nur 0·096 Grm. Quecksilberchlorür, das frische aber 0·283 Grm., also etwa dreimal mehr Niederschlag ausgeschieden. Der Grund dieser rapiden Abnahme der Empfindlichkeit bei dem Gebrauche des Photometers konnte nicht allein in der allmälig zunehmenden Verdünnung der Lösungen liegen, sondern musste seine Ursache anderswo haben.

Den Grund der grossen Umempfindlichkeit des einmal schon benützten Gemenges fand ich in der Wirkung der allmälig entstehenden Salzsäure, welche nach der folgenden Zersetzungsgleichung frei wird:

$$2\,HgCl_2 + C_2\,O_4\,H_2 = Hg_2\,Cl_2 + 2\,CO_2 + 2\,HCl.$$

Ein directer Versuch überzeugte mich von der Richtigkeit meiner Vermuthung. Ich setzte zu dem lichtempfindlichen Gemenge etwas Salzsäure. Schon $^1/_2$ bis $1\,^0/_0$ Salzsäure verzögert die Zersetzung einer ganz frischen Lösung in hohem Grade. Ein grösserer Zusatz aber macht sie so unempfindlich gegen die Wirkung des Lichtes, dass selbst nach vierundzwanzigstündigem Aussetzen an das helle Tageslicht nichts als höchstens eine schwache Trübung bemerkbar ist. Je mehr Salzsäure in Folge der Zersetzung des Quecksilberchlorides im Lichte frei wird, desto träger verläuft die weitere Zersetzung, bis sie fast ganz aufhört, wenngleich auch noch bedeutende Mengen von Quecksilberchlorid und Oxalsäure vorhanden sind.

Ähnliches hatte Uloth[1] beobachtet, welcher die Darstellung des Calomel durch Aussetzen eines Gemenges von Quecksilberchlorid und Oxalsäure an die Sonne empfahl; er fand in der ober dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit $^1/_6$ des angewendeten Quecksilberchlorides unzersetzt vor. Marchand hatte Becquerel's Quecksilberflüssigkeit durch fünf Monate hindurch dem Lichte ausgesetzt, ohne dass sie sich vollständig erschöpft hätte. Mein Gemenge (2 Vol. von $6\,^0/_0$iger Oxalsäure und 1 Vol. von $5\,^0/_0$iger Sublimatlösung) enthielt nach der viertägigen Einwirkung des Sonnenlichtes $52{\cdot}3\,^0/_0$ Quecksilberchlorid unzersetzt, nach vier Wochen waren noch $35{\cdot}5\,^0/_0$ unzersetzt; die weitere Zersetzung war so langsam, dass ich sie nicht weiter quantitativ bestimmte.

Ein Gemenge von Quecksilberchlorid und Oxalsäure zersetzt sich also im Lichte sehr unregelmässig. Anfangs wird viel Niederschlag im Lichte ausgeschieden, dann verlangsamt sich der Process in rasch steigendem Masse. Von den beiden in diesem Sinne wirkenden Ursachen, der sich bildenden Salzsäure und der ab-

---

[1] Chem. Centrbl. 1871, pg. 339.

nehmenden Concentration, wirkt die erstere bedeutend stärker. Das enorme Abnehmen der Wirkung des Lichtes mit der Dauer seiner Einwirkung macht das Gemenge als Photometer unverwendbar. Die in einem späteren Stadium der Zersetzung ausgeschiedene Menge von Quecksilberchlorür ist zu gering, als dass man sie ohne bedeutende Fehler auf die durch die anfängliche Reaction ausgedrückte Lichtwirkung zurückführen könnte. Ich war desshalb bedacht, den verzögernden Einfluss der freigewordenen Salzsäure abzuschwächen oder zu eliminiren und stellte Versuche mit oxalsauren Salzen an.

Quecksilberchlorid und Tetraoxalate.

Die Zersetzung des Quecksilberchlorides verläuft im Lichte etwa siebenmal rascher, wenn man statt der Oxalsäure die entsprechende Menge von Natriumtetraoxalat zusetzt. Auch ein Gemenge von Oxalsäure und Tetraoxalaten wirkt rascher als Oxalsäure allein. Ich versetzte zu meinen weiteren Versuchen eine 6%ige Oxalsäurelösung mit $^1/_2$% trockener Soda, wobei sich etwas Natriumtetraoxalat bildet; eine grössere Menge Soda ist nicht zulässig, weil sich sonst das Tetraoxalat in Folge seiner geringen Löslichkeit in Krystallen ausscheidet. Eine entsprechende Menge des Kalium- oder Ammoniumsalzes ist noch schwieriger in Lösung zu erhalten, da diese beiden Tetraoxalate noch schwerer als das Natriumsalz löslich sind.

Am raschesten wirkte das Licht auf eine Mischung von 2 Vol. der erwähnten, Natriumoxalat enthaltenden, Oxalsäurelösung mit 1 Vol. einer 3%igen Quecksilberchloridlösung. Dieses Gemenge scheidet im Dunklen auch beim Erhitzen kein Quecksilberchlorür aus; erst nach fünfstündigem Erhitzen auf 100° C. war die Flüssigkeit nur sehr schwach getrübt. Dagegen bewirkt die Einwirkung des Tageslichtes eine starke Trübung in wenigen Minuten. Das Licht wirkt auf das tetraoxalathältige Gemisch viel energischer ein, als auf das mit reiner Oxalsäure hergestellte. Die Trübung tritt rascher ein und der Niederschlag bildet sich schneller und in grösserer Menge.

30 CC. des erwähnten Gemisches wurden mit dem von mir oben beschriebenen Oxalsäure-Quecksilberchlorid verglichen.

Aus Quecksilberchlorid wurde in derselben Zeit ausgeschieden:

	mit Tetraoxalat	mit Oxalsäure	
a)	0·252 Grm.	0·034 Grm.	Quecksilberchlorür,
b)	0·365 „	0·069 „	„

Das Licht zersetzte in diesem Falle das mit Tetraoxalat hergestellte Gemisch etwa sechs- bis siebenmal rascher, als das mit Oxalsäure erzeugte. Ausserdem wird ein grösserer Theil des Quecksilberchlorides in einer bestimmten Zeit reducirt. Als die beiden Lösungen unter gleichartigen Umständen drei Tage lang dem Lichte ausgesetzt waren, enthielt die mit Tetraoxalat hergestellte nur mehr 24% Quecksilberchlorid unzersetzt, während jene mit Oxalsäure davon 56% unzersetzt enthielt.

Der Zersetzungsprocess verlangsamt sich auch nicht so bedeutend, wie mit reiner Oxalsäure. 100 CC. des beschriebenen Gemenges mit Tetraoxalat waren nach der Ausscheidung von 0·398 Grm. Quecksilberchlorür filtrirt und zugleich mit einer frischen Lösung dem Lichte ausgesetzt. Während letztere bei gleicher Oberfläche in derselben Zeit 0·252 Grm. ausschied, wurden aus der einmal benützten nur 0·156 Grm. Quecksilberchlorür erhalten. Dieses Verhalten ist also schon günstiger, als bei der reinen Oxalsäure-Quecksilberchloridlösung, obschon die Verzögerung der Zersetzung noch gross genug ist, um bei der Construction eines Photometers Hindernisse zu bereiten.

Im Allgemeinen kann man sagen, dass der Gehalt der Oxalsäure an Tetraoxalat die Zersetzung der damit vermischten Quecksilberchloridlösung im Lichte auffallend beschleunigt, eine vollständigere Reaction veranlasst und die Unregelmässigkeit im Verlaufe der Reaction herabmindert. Dieses Gemenge war noch immer nicht so tauglich zur Construction eines Photometers, als das folgende.

Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat. — Das Quecksilber-Oxalat-Photometer.

Nur mit grosser Mühe konnte ich ältere Angaben über das photochemische Verhalten von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat finden, da weder die Handbücher der Chemie und Physik, noch Becquerel's Hauptwerk „Lumière“ etwas darüber ent-

halten. Aus Marchand's „Étude sur la force chimique“ entnehme ich aber, dass Planché im Jahre 1815 im „Journal de Pharmacie“ Bd. 1, pg. 62, die Lichtempfindlichkeit dieses Gemenges und die Bildung von Quecksilberchlorür im Lichte beobachtete. Ausserdem finde ich noch in Monckhovens Lehrbuch der Photographie (1864) eine Notiz, nach welcher Towler im October 1858 eine Methode zur Messung der Intensität des Sonnenlichtes vorschlug, welche auf der Zersetzung einer Lösung von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat und dem Messen des dabei entweichenden Kohlensäuregases beruht.[1] Diese Bemerkungen sind seitdem ganz in Vergessenheit gerathen und ich selbst fand sie — da sie meines Wissens nicht in die deutsche Literatur übergegangen sind — erst auf, nachdem ich meine Arbeiten nahezu beendigt hatte.

Diese Angaben gewähren bei meinen Untersuchungen über ein auf diese Reaction gegründetes Photometer auch gar keinen Anknüpfungspunkt, denn der wichtigste Punkt, dass das Ammoniumoxalat sich viel rascher und regelmässiger als die Oxalsäure mit dem Quecksilberchlorid zerlegt, und dass die Grösse dieser Zersetzung nur aus der Menge des ausgeschiedenen Quecksilberchlorürs mit Schärfe zu bestimmen ist, wurde noch von keiner Seite erkannt. Zum Mindesten eben so wichtig ist das Studium über den Einfluss der Temperatur und Verdünnung auf den Verlauf der photochemischen Zersetzung und dieser wurde bis jetzt noch bei keinem derartigen Photometer studirt.

Ein Gemenge von Quecksilberchlorid mit neutralem Ammoniumoxalat wird im Lichte besonders rasch zersetzt, viel rascher als das Gemenge mit Oxalsäure oder Tetraoxalat. Es scheidet in derselben Zeit die 20- bis sogar die 100fache Menge Quecksilber-

---

[1] Die Beseitigung von Fehlerquellen an solchen Photometern, bei welchen die aus der lichtempfindlichen Flüssigkeit entweichende Kohlensäure als Mass der Lichtwirkung dient, ist (wie ich in meiner Kritik des Monckhoven'schen Photometers in der Plenar-Versammlung der Photogr. Gesellschaft in Wien, October 1879, hinwies, und in der „Photogr. Correspondenz 1879“ veröffentlichte) ausserordentlich schwer, weil Temperatur und Barometerstand auf das Volumen und Absorptionsverhältniss des Gases grossen Einfluss nehmen. Dieser Übelstand fällt beim Wägen des Zersetzungsproductes weg. Freilich ist es bequemer zu messen, als zu wägen.

chlorür aus, als eines der beiden letzteren. Im zerstreuten Tageslichte trübt es sich nach wenigen Minuten, im directen Sonnenlicht nach mehreren Secunden. Bei wochenlangem Aufbewahren im Finstern verändert es sich nicht merklich und in der Siedehitze ist es bei der Abwesenheit von Licht gerade so beständig, wie das oben beschriebene Gemenge von Quecksilberchlorid und Oxalsäure.

Zu meinen Messungen bediente ich mich entweder viereckiger Flaschen mit ebenen Wänden, welche in eine undurchsichtige lichtdichte Cartonhülle passten, an deren einen Wand eine Öffnung von mehreren Quadratcentimetern angebracht war, welche ich je nach der Intensität des Tageslichtes verschieden gross nahm. Besser ist es, die Wirkung des Lichtes auf ein horizontales Flächenelement zu bestimmen und zu diesem Zwecke bediente ich mich des folgenden einfachen Apparates. Ein Becherglas von etwas mehr als 100 CC. Inhalt wurde mit Papier überklebt und mit Asphaltlack lichtdicht lackirt. Darüber wurde ein übergreifender lackirter Deckel gestülpt, in dessen Mitte eine Öffnung von neun Quadratcentimetern ausgeschnitten war. Arbeitete ich in hellem Sonnenlichte, so ging ich auf 1□ Cm. Öffnung herab. Genauer über die passendste Dimension kann ich mich vorläufig nicht aussprechen, aber man wird leicht das Richtige finden, wenn ich aufmerksam mache, dass während einer Beobachtungsperiode aus 100 CC. nicht mehr als 1 Grm. Niederschlag ausgeschieden werden soll.

In diesen Apparat werden 100 CC. meiner Lösung von Quecksilberchlorid-Ammoniumoxalat[1] gegossen, dem Tageslichte während einer gewissen Zeit — für welche die mittlere Intensität des Lichtes bestimmt werden soll — ausgesetzt, das ausgeschiedene Quecksilberchlorür auf einem doppelten tarirten Filter gesammelt, gewaschen und bei 100° C. getrocknet und gewogen. Es ist nothwendig, dem ersten Waschwasser etwas verdünnte Salzsäure zuzusetzen, weil sonst dem Quecksilberchlorür etwas Quecksilberoxalat beigemengt wird; wenn die Verunreinigung einge-

[1] Der Name „Quecksilber-Oxalat-Photometer“ ist gekürzt statt des schwerfälligen Ausdruckes „Quecksilberchlorid - Ammoniumoxalat - Photometer“.

treten und durch Salzsäure nicht beseitigt ist, färbt sich der Niederschlag beim Trocknen gelblich.

Die lichtempfindliche Lösung besteht aus einem Gemische von 2 Vol. einer Lösung von 40 Grm. Ammoniumoxalat in 1 Lit. Wasser mit 1 Vol. einer Lösung von 50 Grm. Sublimat in 1 Lit. Wasser. Ich wählte diese Lösung, weil sie im Lichte rasch zersetzt wird und in Beziehung auf das vorhandene Quecksilberchlorid einen so grossen Überschuss von Ammoniumoxalat enthält, dass dessen Menge nach längerer Benützung der lichtempfindlichen Menge noch hinreichend gross ist, um mit derselben Energie wie bei Beginn zu wirken. Auf die Verzögerung der Reaction nimmt also vor Allem nur die Abnahme des Quecksilberchlorides Einfluss. Dadurch, dass ich den einen Factor hinreichend constant erhielt, erleichterte ich mir die Bestimmung des Gesetzes der Abnahme der Lichtwirkung im Verlaufe des Processes. Als ich durch Einhalten eines äquivalenten Verhältnisses von Quecksilberchlorid und Oxalsäure deren proportionale Menge im Verlaufe der Zersetzung constant zu halten versuchte, hatte ich mit geringerer Lichtempfindlichkeit und noch grösseren Unregelmässigkeiten (namentlich rasche Abnahme der Lichtwirkung mit der Erschöpfung der Lösung) zu kämpfen.

Die Zersetzung dieser Lösung im Lichte geht ganz glatt vor sich. Es entweicht reine Kohlensäure. (Das Gas wird von Ätzkali ganz absorbirt, also war kein Kohlenoxyd zugegen, welches bei der Zersetzung des oxalsauren Uranoxydes im Lichte neben Kohlensäure beobachtet wurde.) Der ausgeschiedene Niederschlag besteht aus reinem Quecksilberchlorür, dem sich nur durch Unvorsichtigkeit Quecksilberoxalat beimengt; die Flüssigkeit scheidet nämlich beim starken Verdünnen mit Wasser (aber nicht mit salzsäurehältigem Wasser!) Quecksilberoxalat aus und dieses löst sich nur in überschüssigem Ammoniumoxalat oder Salzsäure wieder auf. Als ich viel Quecksilberchlorid mit wenig Ammoniumoxalat (etwa $^1/_3$) lange Zeit dem Lichte aussetzte und das Filtrat mit Salzsäure destillirte, ging eine flüchtige organische Säure über, welche übermangansaures Kali rasch entfärbte (trotz der Verdünnung des Destillates, um eine Wirkung der Salzsäure zu compensiren). Wahrscheinlich hatte sich etwas Ameisensäure gebildet, deren Entstehen aus Oxalsäure auch unter anderen

Bedingungen öfters beobachtet wurde. War aber das Ammoniumoxalat in reichlicher Menge vorhanden, so traten keine derartigen organischen Säuren auf. Die durch das Licht in meiner Photometerflüssigkeit bewirkte chemische Zersetzung verläuft also glatt nach der Gleichung:

$$2\,Hg\,Cl_2 + C_2\,O_4\,(NH_4)_2 = Hg_2\,Cl_2 + 2\,CO_2 + 2\,NH_4\,Cl.$$

Die Anfangswirkung des Lichtes tritt bei dem Aussetzen einer frischen Lösung an das Licht nicht sofort ein. Dasselbe muss auf das Gemenge einige Zeit hindurch wirken, bevor sich das Quecksilberchlorür auszuscheiden beginnt; es dauert im Sonnenlichte einige Secunden, im zerstreuten Tageslichte mehrere Minuten — meine Versuche sind im Sommer angestellt worden — bis die Trübung der Lösung beginnt. Ist sie aber einmal eingetreten, so schreitet sie rasch und beständig fort, erleidet aber eine allmälige regelmässige Verzögerung. Diese scheinbare Trägheit der Lösung gegen die ersten Wirkungen des Lichtes ist sehr auffallend. Das Gemenge, welches im Lichte mehrere Minuten braucht, bis es sich schwach trübt, gibt beim weiteren Belichten in derselben Zeit einen bedeutenden Niederschlag, der sich flockig in erheblicher Menge zu Boden setzt. (Diese Trägheit der Flüssigkeit gegen die erste Einwirkung des Lichtes beobachtete ich in noch höherem Grade bei dem Gemenge von Oxalsäure und Quecksilberchlorid.)

War das Gemenge zuvor kurze Zeit dem Lichte ausgesetzt und dann vor der eingetretenen Trübung abfiltrirt worden, so erhält es sich, im Finstern aufbewahrt, ganz klar und unverändert. Wird es belichtet, so trübt es sich viel rascher als ein frisches Gemenge; das erstere hat schon sehr viel Niederschlag ausgeschieden, bevor das letztere sich nur trübt. Um quantitativ zu bestimmen, um wie viel der aus dem frischen Gemenge ausgeschiedene Niederschlag hinter jenem zurückblieb, bei welchem die Anfangswirkung des Lichtes durch kurzes Belichten überwunden war, wurden folgende Versuche gemacht.

30 CC. frisches und ebenso viel eines zuvor bis zur Trübung belichteten und filtrirten Gemenges wurde unter gleichen Umständen durch gleich lange Zeit belichtet. Das erstere schied 0·092 Grm. $Hg_2\,Cl_2$ aus, das letztere 0·204 Grm. Bei einem zweiten Versuche

hatten 50 CC. einer zuvor belichteten Lösung 0·545 Grm. $Hg_2 Cl_2$ ausgeschieden, einer frischen aber nur 0·350 Grm.

Der Grund dieser Differenz konnte darin liegen, dass das Licht eine gewisse Zeit braucht, um die erste Wirkung zu üben, wie man solche Fälle in der Photochemie (z. B. bei Chlorknallgas) kennt; oder dass das Licht wohl von Anfang an schon energisch einwirkt, aber die Lichtwirkung nicht sichtbar wird, weil die Flüssigkeit das entstandene Quecksilberchlorür auflöst, bis es damit gesättigt ist und erst dann den Niederschlag fallen lässt. Ich entschied mich bald für die zuletzt erwähnte Anschauung. Lässt man das lichtempfindliche Gemenge so lange am Lichte stehen, bis es sich deutlich trübt, so ist es mit Quecksilberchlorür gesättigt. Man kann diese Lösung (nach dem Filtriren) beliebig lange im Dunklen aufbewahren. Sowie man sie ans Licht bringt, beginnt die Zersetzung in kurzer Zeit und das Licht braucht nicht mehr die lange Zeit, um die Anfangswirkung zu äussern, wie bei einem frischen Gemenge. Ferner stimmt damit die Beobachtung überein, dass die Lichtwirkung erst dann einzutreten beginnt, wenn etwa 0·38 Grm. Quecksilberchlorür in je 100 CC. der Lösung enthalten sind (diese Menge differirt von 5° bis 30° C. nicht auffallend), wie ich durch meine Versuche ermittelte.

Um alle Fehler, welche aus dieser im ersten Anfange langsamen Lichtwirkung etwa hervorgehen können, unschädlich zu machen, pflege ich meinen Vorrath von Photometerflüssigkeit so lange dem Lichte auszusetzen, bis er sich deutlich und stark trübt, dann zu filtriren und im Finstern aufzubewahren, wo er sich die längste Zeit unverändert hält. Auf diese Weise vermeide ich etwaige Correcturen bezüglich der verzögerten Anfangswirkung.

Meine lichtempfindliche Mischung enthält $1^2/_3$% Quecksilberchlorid und $2^2/_3$% Ammoniumoxalat. Nach der Zersetzung des Quecksilberchlorides im Lichte und Zerstörung einer entsprechenden Menge Oxalsäure enthält sie noch immer ungefähr 2% Oxalat — eine Menge, welche so gross ist, dass man ihren Einfluss auf die Reduction nach meinen Experimenten als constant ansehen kann. Ich überzeugte mich davon, indem ich einmal eine Flüssigkeit vergleichsweise mit nur 2% Ammoniumoxalat herstellte.

Zunächst wurde der Einfluss der Concentration und variabler Mengen von Quecksilberchlorid und Oxalat in der Flüssigkeit

bestimmt. Die Resultate der Versuchsreihe sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Die von meiner Normal-Flüssigkeit in derselben Zeit ausgeschiedene Menge von Quecksilberchlorür wurde = 1 gesetzt. — Die Lösung enthielt:

Procente Quecksilberoxalat	Procente Ammoniumoxalat	Im Lichte ausgeschiedenes Quecksilberchlorür
1·66	2·66	1·000
1·39	2·88	0·977
1·11	3·11	0·886
0·83	3·33	0·782
0·55	3·55	0·684
0·28	3·77	0·424
0·17	3·86	0·201

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei abnehmendem Gehalte der Flüssigkeit an Quecksilberchlorid die Zersetzung im Lichte sinkt, und dass ein steigender Gehalt derselben an Oxalat durchaus nicht diese Schwächung auszugleichen vermag. Zugleich aber geht daraus hervor, dass die Energie der Zersetzung bei der verdünnteren Lösung wohl nur $^1/_5$ derjenigen von der stärkeren war. Die Wirkung des Lichtes wurde beim Sublimat-Oxalat-Gemisch nur auf $^1/_5$ vermindert, während der Gehalt des Quecksilberchlorides auf $^1/_{10}$ sank. Dies Resultat ist gegenüber dem Gemisch mit reiner Oxalsäure sehr günstig zu nennen.

Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde bei einer Anzahl von Gemischen der Quecksilbergehalt in ungefähr demselben Masse wie bei der eben erwähnten Versuchsreihe herabgemindert, aber zu den quecksilberärmeren Lösungen auch weniger Ammoniumoxalat gesetzt. — Die Lösung enthielt:

Procente Quecksilberchlorid	Procente Ammoniumoxalat	Im Lichte ausgeschiedenes Quecksilberchlorür
1·66	2·66	1·000
1·40	2·60	0·983
1·10	2·60	0·906
0·80	2·50	0·798
0·50	2·50	0·685
0·30	2·50	0·442
0·15	2·00	0·176

Diese Tabelle gibt auch ein Bild, wie die Lichtwirkung auf die durch den Gebrauch sich allmälig erschöpfende Photometerflüssigkeit sich äussert. Die Zusammensetzung je einer dieser Flüssigkeiten entspricht der Zusammensetzung meiner Photometerflüssigkeit in je einem Stadium der Zersetzung. Die allmälig mit der zunehmenden Verdünnung geringer werdende Energie der Lichtwirkung ändert sich in demselben Sinne wie bei der vorigen Versuchsreihe. Weiters ergibt sich die interessante Thatsache, dass diese Verzögerung der Lichtwirkung in einer ziemlich rasch steigenden Progression mit der zunehmenden Verdünnung steigt. Ein concentrirtes Gemenge scheidet in derselben Zeit bei demselben Lichte etwa viermal mehr Niederschlag aus, als ein schon in längerem Gebrauche gestandenes.

Weiters wurde versucht, den Gehalt der Lösung an Ammoniumoxalat sehr stark herabzusetzen und gleichzeitig das Quecksilberchlorid zu vermindern. Von der vorigen Tabelle unterscheidet sich die nachfolgende durch den viel geringeren Oxalatgehalt der Lösungen.

Die Lösung enthielt:

Procente Quecksilberchlorid	Procente Ammoniumoxalat	Im Lichte ausgeschiedenes Quecksilberchlorür
1·66	2·66	1·000
1·11	1·77	1·021
0·83	1·33	1·042
0·55	0·88	0·212

Daraus ergibt sich, dass die Zersetzung des Gemisches im Lichte rascher verläuft, wenn die Lösung verdünnt ist und dass dann in derselben Zeit etwas mehr Quecksilberchlorür ausgeschieden wird. Die Schnelligkeit der Zersetzung des Gemisches durch das Licht wächst aber nur bis zu einem gewissen Grade, und ist so ziemlich am grössten, wenn man das von mir für gewöhnlich benützte Gemenge mit gleichem Vol. Wasser verdünnt; bei weiterer Verdünnung sinkt sie rapid.[1] Das anfängliche Schnellerwerden

[1] Dieses anscheinend ganz widersinnige Verhalten erkläre ich dadurch, dass aus den verdünnten Lösungen das $Hg_2 Cl_2$ rascher zu Boden fällt und die Flüssigkeit klarer bleibt. also vom Lichte weiter durchdrungen wird.

der Reaction mit der zunehmenden Verdünnung (wenn nicht zu kleine Mengen von Ammoniumoxalat zugegen sind), das schliesslich eintretende rapide Sinken bei noch weiterer Verdünnung nimmt der Reaction den Charakter der Regelmässigkeit. Dieses Factum erklärt neuerdings, warum ich meine Flüssigkeit mit grossen Mengen von Ammoniumoxalat herstelle, weil dann die Lichtwirkung bei abnehmendem Quecksilbergehalt regelmässig sinkt. Sinkt aber neben dem Quecksilberchlorid auch der Gehalt an Oxalat stark, so wird dadurch anfangs eine Beschleunigung, dann eine plötzliche Verlangsamung erzielt, welche jede genauere Controle unmöglich macht.

Durch diese Versuche ist constatirt, dass meine Photometerflüssigkeit mit dem verlängerten Gebrauche sich schwächt, und dass ein Punkt eintritt, wo sie sehr träge wird; dies tritt ein, bevor das in der Lösung befindliche Quecksilberchlorid vollständig zersetzt ist. Sobald $^4/_5$ des in der Lösung enthaltenen Quecksilberchlorides zersetzt ist, muss das Licht auf dieses Gemenge doppelt so lang oder mit doppelter Intensität wirken, als auf das frische Gemenge, um dieselbe Gewichtsmenge Quecksilberchlorür auszuscheiden. Ein Gewichtstheil ausgeschiedenes $Hg_2\ Cl_2$ zeigt zu Beginn der photochemischen Zersetzung dieselbe Lichtwirkung an, als $^1/_2$ Gewichtstheil gegen das Ende der Reaction.

Es wäre also fehlerhaft, die ausgeschiedene Menge des Quecksilberchlorürs in allen Fällen der Intensität des wirksamen Lichtes gleichsetzen zu wollen. Es muss vielmehr eine kleinere Menge von $Hg_2\ Cl_2$, welche gegen das Ende der Reaction entstanden ist, in Bezug auf die äquivalente Lichtwirkung, einer grösseren Menge $Hg_2\ Cl_2$ zu Beginn derselben gleich gesetzt werden. Um die in den verschiedenen Phasen der Zersetzung ausgeschiedenen Mengen $Hg_2\ Cl_2$ im Zusammenhange mit dem wirksamen Lichte vergleichbar zu machen, ermittelte ich die unten stehende Tabelle. Dabei bediente ich mich solcher Photometerlösungen, welche auf 100 CC. immer um je 57·59 Mgrm. Quecksilberchlorid weniger enthielten und zugleich mit der normalen Lösung belichtet wurden. (Diese Versuche fallen theilweise mit den oben mitgetheilten zusammen.) Die Verminderung des Quecksilberchlorides entspricht einer Ausscheidung von 50 Mgrm. Quecksilberchlorür. Auf diese Weise bestimmte ich den Effect des Lichtes (unter sonst gleichen

Umständen) bei 18 bis 20° C. auf die Photometerlösung, nachdem sie eine Verdünnung erlitten hatte, welche einer Ausscheidung von je 50, 100, 150 Mgrm. Hg_2 Cl_2 u. s. w. im Lichte gleichkommt. Die höheren Zahlen in der nachstehenden Tabelle sind nicht von jener Genauigkeit, die ich gewünscht hätte und ich empfehle desshalb das Photometer nur so lange zu belichten, bis etwa 1 Grm. Hg_2 Cl_2 ausgeschieden ist, was man nach einiger Erfahrung schätzungsweise trifft. Der Niederschlag wird dann auf dem Filtrum gesammelt und eine neue Lösung dem Lichte exponirt.

Ich gebe hier jene Tabelle, da ich die Arbeiten über dieses Thema unterbrechen musste und vorläufig keine genauere ermitteln kann. Sie wird aber genau genug sein, um die mittlere Intensität des Tageslichtes, sei es nun im Verlaufe mehrerer Stunden oder eines Tages, mit grosser Sicherheit zu bestimmen. Ganz ohne Correctur würden die bei jeder photometrischen Beobachtung gefundenen Zahlen, welche das reducirte Hg_2 Cl_2 repräsentiren (sobald diese Menge für 100 CC. Flüssigkeit 1 Grm. Hg_2 Cl_2 erreicht) um etwa 20% fehlerhaft sein, mit der nachfolgenden Correctionstabelle aber werden sie kaum einen Fehler über $\pm$ 1% aufweisen.

Aus 100 CC. der Photometerflüssigkeit werden aus der allmälig schwächer werdenden Lösung abgeschieden. Gefundene Milligramme Hg_2 Cl_2:	Die aus der allmälig schwächer werdenden Lösung ausgeschiedene Menge Hg_2 Cl_2 kommt folgenden Mengen gleich, angenommen, dass die Flüssigkeit die anfängliche Concentration behalten würde. Milligramme Hg_2 Cl_2. auf die Anfangsconcentration reducirt:
50	50·5
100	103
150	156
200	211
250	265
300	323
350	380
400	439
450	499
500	560

Gefundene Milligramme $Hg_2 Cl_2$:	Milligramme $Hg_2 Cl_2$ auf die Anfangsconcentration reducirt:
550	621
600	683
650	746
700	830
750	894
800	964
850	1037
900	1106
950	1176
1000	1247
1100	1400
1200	1670
1300	1950
1350	2140

Der Gebrauch der Tabelle ist selbstverständlich. Scheidet das Licht in einer gewissen Zeit, bei einer gewissen Oberfläche und Temperatur der Lösung 500 Mgrm. $Hg_2 Cl_2$ aus, so wird der Effect des Lichtes durch die Zahl 560 Mgrm. ausgedrückt, denn soviel hätte das Licht ausgeschieden, wenn die Concentration der Lösung nicht abgenommen und die Lösung sich theilweise erschöpft hätte. Es ist nicht empfehlenswerth, die Erschöpfung der Lösung zu weit zu treiben, sonst werden die ausgeschiedenen Mengen von $Hg_2 Cl_2$ gering, die Beziehung zu einer äquivalenten Lichtwirkung unsicher, und selbst die Correcturen mittelst dieser Tabelle sind dann (wenn das ausgeschiedene $Hg_2 Cl_2$ über 1000 Mgrm. beträgt) zweifelhaft.

Ich brauche wohl kaum hervorzuheben, dass diese Correctionstabelle nur dann giltig ist, wenn 100 CC. meiner Photometerlösung genommen werden. Bei einem anderen Volumen, z. B. 50 CC., wird die Schwächung der Lösung nach Ausscheidung von 100 Mgrm. $Hg_2 Cl_2$ eine viel beträchtlichere sein, als bei der Verwendung von 100 CC.

Der Einfluss der wechselnden Concentration und der allmäligen Erschöpfung der Lösung ist durch das Mitgetheilte sichergestellt.

In zweiter Linie muss der Einfluss der Temperatur auf das lichtempfindliche Gemenge sichergestellt werden, welcher bis jetzt noch bei keinem derartigen Photometer untersucht wurde. Ich beobachtete, dass dasselbe Licht in derselben Zeit aus einer warmen Quecksilberoxalaltösung reichlich mehr Quecksilberchlorür ausscheidet, als aus einer Lösung von gewöhnlicher Temperatur. Auch ist die äussere Beschaffenheit des in der Hitze durch das Licht gefällten Quecksilberchlorürs ein anderes, als das in der Kälte ausgeschiedene. Zu den Versuchen wurde die lichtempfindliche Flüssigkeit in gleich grosse Flaschen gefüllt, diese fest verkorkt und in grosse, mit Wasser von verschiedener Temperatur gefüllte Bechergläser von gleicher Beschaffenheit gebracht.

Es schieden sich aus den verschieden warmen Lösungen folgende Mengen Quecksilberchlorür aus, wobei die bei 0° ausgeschiedene Menge = 100 gesetzt wurde.

Bei	0°	C.	ausgeschiedenes	Quecksilberchlorür	100
„	8°	„	„	„	105·3
„	15°	„	„	„	111·2
„	25°	„	„	„	125
„	30°	„	„	„	139
„	40°	„	„	„	177
„	48°	„	„	„	209
„	60°	„	„	„	304
„	80°	„	„	„	506
„	100°	„	„	„	1850

Die heissen Lösungen trüben sich unmittelbar nach dem Aussetzen an das Licht ein wenig später, als die kalten; auch erscheint das Volumen des ausgeschiedenen $Hg_2 Cl_2$ bei den ersteren geringer, als bei den letzteren. Der Grund dieser Erscheinung liegt in der grösseren Dichte des aus heissen Lösungen ausgeschiedenen Niederschlages. Während der in der Kälte ausgeschiedene fein flockig erscheint, hat der in der Hitze durch das Licht gefällte eine grob krystallinische Structur. Der Einfluss der Temperatur auf den Habitus des im Lichte reducirten Quecksilberchlorürs ist unter dem Mikroskop sehr auffallend.

Das bei 60 bis 80° C. ausgeschiedene Quecksilberchlorür ist schön krystallinisch. Schon mit dem unbewaffneten Auge kann man beobachten, wie bei dieser Temperatur die Sonne aus der

Mischung glänzende Krystallblättchen ausscheidet, die flimmernd zu Boden fallen; nach dem Trocknen erscheinen sie seidenglänzend. Die Krystalle zeigen, im Mikroskop betrachtet, einen tafelförmigen Habitus; sie scheinen dem quadratischen System anzugehörigen, von der Combination ∞P. OP. Bei 14° C. aber besteht das durch das Licht gefällte Quecksilberchlorür (im Mikroskop) aus krystallinischen Schüppchen von durchaus unregelmässiger Gestalt, so dass man das System, dem sie angehören, in keiner Weise erkennen kann.

Die Berücksichtigung der Temperatur der Photometerflüssigkeit, während ihrer Exposition an das Tageslicht, ist von Wichtigkeit. Wie ich schon oben erwähnte, wird durch die Erhöhung der Temperatur der Lösung ihre Zersetzung durch das Licht bedeutend beschleunigt. Es zeigte sich, dass die Zersetzung bei 50° C. ungefähr zweimal rascher verläuft als bei 0° C. und bei 100° C. sogar zwanzigmal rascher, obwohl nicht über zwei Stunden erhitzt worden war. Diese Vermehrung der Lichtwirkung mit der Erhöhung der Temperatur muss bei der Reducirung der Photometer-Angaben berücksichtigt werden. Diese Zahlen sind um so beachtenswerther, als sie (meines Wissens) die ersten genauen quantitativen Angaben sind, welche den Zusammenhang der Temperatur einer Lösung mit ihrer Zersetzlichkeit durch Licht ausdrücken.

Die Fragen: Liefert das Quecksilberoxalat-Photometer immer dieselben Zahlenwerthe für reducirtes Quecksilberchlorür? Erleidet das im Lichte zum Theil zersetzte lichtempfindliche Gemenge noch nachträglich eine weitere Zersetzung, sobald man es unfiltrirt stehen lässt? beantwortete ich gleichzeitig durch folgende Versuche. Es wurden sechs gleiche Fläschchen mit der Photometerflüssigkeit gefüllt und durch einen halben Tag belichtet. Zwei davon wurden sofort nach der Belichtung entleert und das $Hg_2 Cl_2$ gewogen: Es betrug 0·253 Grm. und 0·260 Grm. Die anderen wurden im Finstern aufbewahrt und das $Hg_2 Cl_2$ in je zweien nach drei Tagen und in den letzten zwei nach acht Tagen bestimmt. Ich erhielt 0·256 Grm. bis 0·265 Grm. Daraus geht hervor, dass die Photometrie mit Quecksilberoxalat genügend vergleichbare Resultate gibt und dass eine nachträgliche Veränderung des belichteten Gemisches, sobald es im Finstern aufbewahrt

wird, nicht eintritt, auch dann nicht, wenn das im Lichte ausgeschiedene Quecksilberchlorür sich noch in der Flüssigkeit befindet.

Wird ein Gemenge von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat sehr lange belichtet, so scheidet sich sehr viel Quecksilberchlorür aus. Ist dann noch überschüssiges Ammoniumoxalat vorhanden und wird die Flüssigkeit, sammt dem am Boden befindlichen Quecksilberchlorür, noch immerfort an das Tageslicht (oder besser Sonnenlicht) gestellt, so färbt sich der weisse Niederschlag hellgrau, dann immer dunkler und dunkler und wird schliesslich grauschwarz, indem sich vielleicht Anfangs ein Subchlorür, dann aber metallisches Quecksilber bildet. Das vorhandene Quecksilberchlorür wird jedoch erst dann geschwärzt, wenn nur noch sehr wenig Quecksilberchlorid in der darüber stehenden Flüssigkeit enthalten ist. Nach meinen Versuchen kann der Gehalt der Lösung unbeschadet von 1·6% auf 0·08 bis 0·10% Quecksilberchlorid sinken, ohne dass das in der Lösung suspendirte Quecksilberchlorür weiter zu Metall reducirt würde; man mag das hellste Sonnenlicht auch in der Wärme einwirken lassen, das Quecksilberchlorür bleibt weiss und es wird fortwährend nur reines, weisses Quecksilberchlorür ausgeschieden. Sowie aber der Gehalt der Lösung an Quecksilberchlorid noch weiter sinkt oder vielleicht ganz verschwindet, so schwärzt sich das Quecksilberchlorür.

Wird Quecksilberchlorür in einer starken Lösung von Ammoniumoxalat dem Sonnenlichte ausgesetzt, so wird es geschwärzt und zu Metall reducirt. Enthält aber die Ammoniumoxalatlösung Quecksilberchlorid (über 0·1%), so wird das Quecksilberchlorür unter diesen Umständen nicht mehr zu Metall reducirt, sondern es bleibt gänzlich unverändert, so lange noch hinlänglich Quecksilberchlorid vorhanden ist; dieses muss zuerst zu Quecksilberchlorür reducirt werden, bevor die weitere Reduction des Chlorürs zu metallischem Quecksilber eintreten kann. Hat die Verdünnung des Quecksilberchlorides einen gewissen Grad erreicht (unter 0·1%), so gehen beide Processe neben einander vor. Die Reduction des Quecksilberchlorürs zu Metall erfolgt sehr langsam; der Niederschlag, den ich nach zwei Wochen untersuchte, enthielt noch reichlich Quecksilberchlorür neben wenig Metall. — Es muss hervorgehoben werden, dass reine

Oxalsäure die Reduction des Quecksilberchlorürs zu Metall im Lichte nicht bewirken kann (obschon es das Chlorid im Lichte leicht zu Chlorür reducirt), dass also diese weitergehende Reduction des Quecksilberchlorürs zu metallischem Quecksilber nur dem neutralen Ammoniumoxalat zukommt.

Für die photometrische Verwendbarkeit des Gemisches mit Ammoniumoxalat hat diese Erscheinung wohl nur wenig Einfluss, da ja auf keinen Fall die Exposition der Flüssigkeit an das Licht so weit getrieben werden darf, dass die Lösung sich der Erschöpfung nähert. Es ist dies ein nicht zu läugnender Übelstand aller derartiger Photometer (auch des Marchand'schen mit Eisenchlorid und Oxalsäure), welchen man dadurch zu vermeiden trachten muss, dass man die Einwirkung des Lichtes unterbricht, sobald man eine reichliche Menge Niederschlag am Boden des Gefässes bemerkt (über das Quantum, nicht über 1 Grm. pro 100 CC. s. o.); das Volumen des Niederschlages bietet einen Anhaltspunkt dazu.

Es blieb noch zu untersuchen übrig, welcher Theil des Spectrums auf das Gemisch von Quecksilberchorid und Ammoniumoxalat am meisten zersetzend einwirkt. Ich füllte zu diesem Ende das Gemisch in Glasröhrchen, welche ich neben einander in einer Reihe befestigte und dann der Wirkung eines etwa 15 Cm. langen Sonnenspectrums, welches mittelst eines Heliostaten in ein verfinstertes Zimmer geworfen war, aussetzte. Nach einer Stunde zeigte sich noch keine Einwirkung, nach vier Stunden hatten sich die Lösungen im Ultraviolett und äussersten sichtbaren Violett getrübt, während das blaue, grüne, gelbe und rothe Licht noch keine Wirkung hervorgebracht hatten. Nach fünf Stunden war nur die Wirkung im Ultraviolett verstärkt. Bei dieser verhältnissmässig kurzen Exposition war also die Wirkung ausschliesslich dem violetten und ultravioletten Lichte zugekommen. Ich wollte sehen, ob das rothe und gelbe Licht auch bei sehr verlängerter Exposition sich wirkungslos erweisen und stellte desshalb eine Probe der lichtempfindlichen Quecksilberlösung, welche sich in einer fest verkorkten Flasche befand, in ein mit Corallinlösung gefülltes Becherglas und liess das Tages- und Sonnenlicht durch zwei Wochen hindurch einwirken. Die Corallinlösung war von solcher Concentration, dass sie nur rothes, gelbes und gelbgrünes

Licht durchliess. Da die Quecksilberlösung durch die, durch die Corallinlösung gefallenen, Lichtstrahlen in dieser Zeit nicht verändert wurde, so folgt daraus, dass rothes, gelbes und gelbgrünes Licht auf das Gemenge von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat unwirksam sind. Die Wirkung muss also dem violetten Ende des Spectrums zukommen.

Um die Intensität der Wirkung der unsichtbaren ultravioletten Strahlen, im Vergleich mit derjenigen des gesammten sichtbaren Spectrums, quantitativ zu bestimmen (im directen Sonnenspectrum erhielt ich keine wägbaren Niederschläge), ging ich von der Thatsache aus, dass Chininsulfatlösung nur das Ultraviolett (die sogenannten „fluorescirenden Strahlen") ein klein wenig vom sichtbaren Violett bei der Linie H absorbirt und das violette, blaue und grüne Licht, sowie (mit einer kleinen Schwächung) Gelb und Roth passiren lässt.[1] Dabei wurde vergleichsweise die Quecksilberlösung im zerstreuten Tageslichte und zugleich hinter einer Chininsulfatlösung belichtet. Es wurden folgende Zahlen gefunden, wenn man die Fällung im Tageslichte = 100 setzt:

	a	*b*	*c*
Es wurde $Hg_2\ Cl_2$ ausgeschieden im Tageslichte	100	100	100
Dagegen hinter der Chininsulfatlösung	4·5	10·0	10·4

Der Versuch *a* wurde an einem ziemlich sonnigen Tage, *b* und *c* an den nächsten stark umwölkten Tagen ausgeführt. Wenn man aus diesen Zahlen berechnet, wie viel von der photochemischen Wirkung des Tageslichtes auf die Rechnung der ultravioletten Strahlen zu setzen ist und wie viel davon dem gesammten übrigen Spectrum zukommt, so ergibt sich, dass etwa 90% des Quecksilberchlorür-Niederschlages durch die ultravioletten Strahlen bewirkt werden und nur 10% durch das gesammte übrige Spectrum.

Dieses Zahlenverhältniss wird, wie auch aus meinen Versuchen hervorgeht, unmöglich zu allen Tages- und Jahreszeiten gleich bleiben. Dies ist ganz natürlich, weil ja die Beschaffenheit des Himmelslichtes mit der jeweiligen Bewölkung etc. bedeutend schwankt, worauf H. W. Vogel, Jansen, Bunsen und Roscoë

[1] S. hauptsächlich Abney's photographische Untersuchung des durch Chininsulfatlösung gegangenen Lichtes in der „Photogr. Society of Great Britain"; deutsch in „Photogr. Corresp." 1879, pg. 83.

hingewiesen haben. Immerhin kommt die stark überwiegende Wirkung dem Ultraviolett zu und in diesem Sinne bezeichne ich mein Photometer als besonders geeignet, die Intensität des ultravioletten Lichtes zu messen.

Betrachten wir die Wirkung des Spectrums auf die anderen chemischen Photometer, so ergibt sich, dass sie weniger vom Ultraviolett abhängen. Das Gemenge von Chlor und Wasserstoff (Chlorknallgasphotometer) wird nach Draper, Fabre und Silbermann am stärksten im Indigo, zwischen G und H afficirt; nach Bunsen und Roscoë ist ausser diesem noch ein zweites Maximum der Wirkung im Beginne des Ultravioletten.[1] Das Chlorsilberpapier (damit ist Roscoë's Pendelphotometer construirt) wird sehr stark vom Violett zwischen G und H afficirt und ist viel mehr gegen das rothe Ende des Spectrums zu empfindlich, als mein Quecksilbergemisch. Auf Marchand's Photometer mit Eisenchlorid und Oxalsäure wirkt besonders stark das blaue Licht ein, das ultraviolette viel weniger.

Das Licht, welches durch die getrennten Lösungen von Quecksilberchlorid und von Ammoniumoxalat fällt, wirkt auf das lichtempfindliche Gemenge beider mit fast ungeschwächter Heftigkeit ein. Lässt man aber das Licht durch das lichtempfindliche Gemenge beider hindurchgehen und dann nochmals auf die Photometerflüssigkeit fallen, so erleidet dieses keine Veränderung mehr. Bei dem Einfallen des Lichtes in ein Quecksilber-Oxalat-Gemisch werden also alle bei der photochemischen Zersetzung betheiligten Lichtstrahlen verschluckt und es werden nur jene Lichtstrahlen hindurchgehen, welche bei dem photochemischen Zersetzungsprocess nicht activ sind.

Schliesslich noch eine Bemerkung über die praktische Verwendbarkeit des Quecksilber-Oxalat-Photometers. Wenn man es zu Beobachtungen verwenden will, so muss die Menge des sorgfältig gewaschenen und genau gewogenen Niederschlages auf die Anfangsconcentration der Lösung und auf ein und dieselbe Temperatur corrigirt werden. Um die erhaltenen Zahlen vergleichbar zu machen, muss auch die Oberfläche der dem Lichte ausgesetzten

---

[1] Vergl. das von mir herausgegebene Werkchen „Über die chemischen Wirkungen des farbigen Lichtes" (Wien, 1879).

Flüssigkeit constant sein, oder (da die Lichtwirkung der dargebotenen Oberfläche proportional ist) auf eine Flächeneinheit reducirt werden. Ich halte es für praktisch, die ausgeschiedene Menge des Quecksilberchlorürs in Milligramme ausgedrückt, auf eine dem Lichte dargebotene horizontale Oberfläche von einem Quadratcentimeter zu beziehen.

Ich habe mit meinem Photometer noch keine regelmässigen meteorologischen Beobachtungen angestellt, gebe aber trotzdem (um die Schnelligkeit der Zersetzung zu illustriren) zwei Beobachtungs-Exempel. Die Belichtung wurde im zerstreuten Tageslichte vorgenommen. Am 15. Juni bei gänzlich umwölktem Himmel wurden pro 1 □Cm. 73 Mgrm. Quecksilberchlorür, am 16. Juni bei wolkenlosem Himmel 136 Mgrm. pro 1 □Cm. ausgeschieden. Diese Zahlen sind nicht als normal aufzufassen, weil das Licht durch die Nähe von Gebänden theilweise abgehalten wurde.

Die im Vergleich zu Silbersalzen geringe Lichtempfindlichkeit meines Photometers macht es nur für längere Beobachtungszeiten verwendbar. Man wird damit die Intensität des Lichtes nicht im Verlaufe von einigen Minuten, sondern nur von Stunden bestimmen können. Vortrefflich wird dasselbe zur Bestimmung der mittleren Lichtintensität für einzelne Tage dienen und neue Aufschlüsse über die Vertheilung der äussersten violetten und der unsichtbaren Lichtstrahlen jenseits des Violett in den verschiedenen Jahreszeiten geben. Die von meteorologischen Einflüssen abhängigen Lichtintensitäts-Verhältnisse dieser Art von Strahlen werden andere sein, als die dem menschlichen Auge direct sichtbaren optischen Helligkeits-Verhältnisse, welch' letztere hauptsächlich auf die gelben und rothen Strahlen, also auf das dem violetten gerade entgegengesetzte Ende des Sonnenspectrums, Bezug haben.

XXI. SITZUNG VOM 23. OCTOBER 1879.

Das Rectorat der Universität in Kopenhagen übermittelt die aus Anlass der vierhundertjährigen Gründungsfeier dieser Hochschule geprägte Gedenkmedaille und die hiezu erschienenen Festschriften.

Die Direction des k. k. militär-geographischen Institutes übermittelt ein Exemplar eines im Instituts-Archive erliegenden älteren Werkes:

„Opérations géodésiques et astronomiques pour la mesure d'un arc du parallèle moyen, exécutées en Piémont et en Savoie par une commission composée d'officiers de l'état major général et d'astronomes piémontais et autrichiens en 1821, 1822, 1823." (Zwei Quartbände mit 14 Karten.)

Das w. M. Herr Prof. E. Suess übersendet eine Abhandlung des Herrn Prof. H. Hoefer in Přibram, unter dem Titel: „Die Erdbeben Kärntens und deren Stosslinien".

Das c. M. Herr Prof. Stricker übersendet eine Abhandlung aus dem Institute für experimentelle Pathologie in Wien, von Herrn Privatdocenten Dr. N. Weiss: „Über die Histiogenesis der Hinterstrangsklerose".

Das c. M. Herr Prof. L. Boltzmann in Graz übersendet eine Abhandlung: „Über die auf Diamagnete wirksamen Kräfte".

Der Secretär legt eine von Herrn Prof. Durège eingesendete Abhandlung des Herrn Jos. Mautner, Lehramts-Candidaten in Prag, vor, betitelt: „Character, Axen, conjugirte Durchmesser und Punkte der Kegelschnitte einer Schar".

Herr Ferdinand Anton, Observator der k. k. Gradmessung in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Bestimmung der Bahn des Planeten (154) Bertha."

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Accademia reale delle scienze di Torino: Memorie. Ser. 2ª. Tomo XXX. Torino, 1878; 4°.

— — Atti Vol. XIV. Disp. 6ª & 7ª Maggio & Giugno 1879. Torino; 8°.

Ackerbau-Ministerium, k. k.: Statistisches Jahrbuch für 1878. 3. Heft: Der Bergwerksbetrieb Österreichs im Jahre 1878. Erste Lieferung: Die Bergwerksproduction. Wien, 1879; 8°.

Central-Commission, k. k. statistische: Statistisches Jahrbuch für das Jahr 1877. 5. u. 6. Heft. Wien, 1879; 8°. — Jahr 1878. 1. Heft. Wien, 1879; 8°. — Jahr 1876. 10. Heft. Wien, 1879; 8°.

— — Ausweise über den auswärtigen Handel der österreichisch-ungarischen Monarchie im Sonnenjahre 1878. XXXIX. Jahrgang, IV., V. und VI. Abtheilung, Wien, 1879; gr. 8°.

— — k. k., zur Erforschung und Erhaltung der Kunst- und historischen Denkmale: Mittheilungen. V. Band, 3. Heft. Wien, 1879; gr. 4°.

Chemiker-Zeitung: Central-Organ. III. Jahrgang, Nr. 41 und 42. Cöthen, 1879; 4°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences. Tome LXXXIX, Nr. 14. Paris, 1879; 4°.

Copenhague, Université: Aperçu sur l'Organisation. Copenhague, 1878; 4°. — Kjøbenhavns Universitets Retshistorie 1479—1879 af Henning Matzen. 1. & 2. Del. Kjøbenhavn, 1879; 4°. Gedächtnissmedaille des vierhundertjährigen Bestandes der Universität.

Gesellschaft, Deutsche, chemische, zu Berlin: Berichte. XII. Jahrgang, Nr. 14. Berlin, 1879; 8°.

— Wetterauische für die gesammte Naturkunde zu Hanau: Bericht über den Zeitraum vom 13. December 1873 bis 25. Januar 1879. Hanau, 1879; 8°.

Gewerbe-Verein, nied.-österr.: Wochenschrift. XL. Jahrgang. Nr. 41 & 42. Wien, 1879; 4°.

Ingenieur- und Architekten-Verein, österr.: Wochenschrift. IV. Jahrgang. Nr. 41 & 42. Wien, 1879; 4°.

Krankenhaus Wieden, k. k.: Bericht vom Solarjahre 1878. Wien, 1879; 8⁰.

Ludwig, E. u. J. Mauthner: Chemische Untersuchung der Karlsbader Thermen. Wien; 8⁰.

Museum Francisco-Carolinum: XXXVII. Bericht nebst der XXXI. Lieferung der Beiträge zur Landeskunde von Österreich ob der Enns. Linz, 1879; 8⁰.

Nature. Vol. XX. Nr. 520. London, 1879: 4⁰.

Observatorio de Madrid: Anuario. Año XV, XVI y XVII. 1877—79. Madrid, 1876—78; 8⁰. — Almanaque náutico para 1880. Madrid, 1878; 4⁰. — Observaciones meteorológicas desde el dia 1⁰ Diciembre de 1873 al 30 de Noviembre de 1874. Madrid 1875; 8⁰; desde el dia de Diciembre de 1874 al 31 del mismo mes de 1875. Madrid, 1877; 8⁰. Resúmen de las Observaciones meteorológicas desde el dia 1⁰ de Diciembre de 1873 al 30 de Noviembre de 1874. Madrid, 1877; 8⁰; desde el dia de Diciembre de 1874 al 31. de Diciembre 1875. Madrid, 1878; 8⁰. — Memoria de la Biblioteca de la Universidad central correspondiente à 1878. Madrid, 1879; 4⁰.

Recherches géologiques: Udsigt over det sydlige Norges Geologi med i texten irotagne Tegninger, Profiler, Planer en Atlas etc. von Dr. Theodor Kjerulf. Christiania, 1879; gr. 4⁰. — Atlas, 39 Plancher grafiske Fremstillinger. Christiania, 1879; Querfolio,

Reichsanstalt, k. k. geologische: Verhandlungen. Nr. 10, 11 & 12. Wien, 1879; 4⁰.

„Revue politique et littéraire", et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger". IXᵉ année, 2ᵉ série, Nr. 16. Paris, 1879; 4⁰.

Roškiewicz, J., k. k. Oberst: Directe Reduction der Militärmappen zu Karten kleineren Massstabes unter Anwendung der gekörnten Zeichnung (Schummerung) am Papier; mit 12 Beilagen. Wien, 1879; 8⁰.

Société entomologique de Belgique: Compte-rendu. Série 2. Nrs. 63—68. Bruxelles, 1879; 8⁰.

— de Biologie: Compte rendu des séances. Fascicules Nr. 1—3 de Janvier à fin Décembre 1873. Paris, 1873—74; 8⁰. —

Fascicule Nr. 1 de Janvier à fin Avril 1874. Paris, 1874; 8°. — Fascicule Nr. 1 de Janvier à fin Avril 1875. Paris, 1875; 8°. — Fascicule Nr. 3, d'Octobre à fin Décembre 1875. Paris, 1876; 8°. — Fascicules Nr. 1—3; de Janvier à fin Décembre 1876. Paris, 1876—77; 8°.

— Mémoires. Fascicule de l'année 1873. Paris, 1874; 8°. — Fascicule de l'année 1875. Paris, 1876; 8°. — Fascicule de Janvier à Decembre 1876. Paris, 1877; 8°. — Comptes rendus des Séances et Mémoires. Tome I de la 6ᵉ série, année 1874. Paris, 1875; 8°. — Tome IV de la 6ᵉ série, année 1877. Paris, 1879; 8°.

Society, royal of London: The Council of the royal Society 30. November, 1878; 4°. — Catalogue of scientific Papers (1864—1873). Vol. VIII. London, 1879; gr. 4°.

— — Philosophical Transactions; for the year 1877. Vol. 167. Part 2. London, 1878; 4°. — Vol. 168 (Extra Volume). London; 4°, for the year 1878. Vol. 169. — Part 1. London, 1878; 4°.

— — Proceedings. Vol. XXVI. Nr. 184. London, 1877; 8°. — Vol. XXVII. Nrs. 185—189. London, 1878; 8°. — Vol. XXVIII. Nrs. 190—195: London, 1878—79; 8°. — Vol. XXIX. Nr. 196. London, 1879; 8°.

Statistisches Departement im k. k. Handelsministerium: Statistik der Dampfkessel, Dampf- und Gaskraft-Maschinen. II. Hälfte. Wien, 1879; 4°.

Verein, militär-wissenschaftlicher in Wien: Organ. XIX. Band, 3. Heft. 1879. Wien; 8°.

Wiener Medizin. Wochenschrift. XXIX. Jahrgang, Nr. 42. Wien, 1879; 4°.

Über die Erscheinungen in Geissler'schen Röhren unter äusserer Einwirkung.

Von Edm. Reitlinger und Alfr. v. Urbanitzky.

I. Abtheilung.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. October 1879.)

Vorbemerkungen.

§. 1. Die Geissler'schen Röhren waren noch nicht lange im Besitze der Physiker, so wurde von Riess und anderen Beobachtern wahrgenommen, dass sich die durch den Ruhmkorff leuchtend gemachte Gassäule in denselben einen genäherten Finger oder guten Elektricitätsleiter zubiege. So lange man nur diese Erscheinung kannte, mochte ihr näheres Studium für unwichtig gehalten werden, da es keine Schwierigkeit bot, sie durch Influenzwirkung der elektrisch leuchtenden Gassäulen im Inneren der Röhre auf den von aussen genäherten guten Leiter nach den bekannten Gesetzen elektrischer Vertheilung zu erklären, wie dies durch Riess und Andere geschah. Ganz anders stellt sich aber die Sache, wenn man Geissler'sche Röhren findet, bei welchen die leuchtende Gassäule statt sich dem Finger oder genäherten guten Leiter zuzubiegen, vor demselben zurückweicht, also statt von demselben angezogen zu werden, abgestossen wird.

Als wir daher am 9. März 1876 in der Sammlung der zweiten physikalischen Lehrkanzel an der Wiener technischen Hochschule zwei solche Röhren fanden, welche Abstossung statt Anziehung bei Annäherung eines Fingers oder guten Leiters zeigten, so schien uns diese Beobachtung besonderer Beachtung werth, um so mehr, da die Erscheinung sehr auffällig war und von merkwürdigen Nebenumständen begleitet wurde. Die Röhren nämlich, bei denen wir damals die Abstossung fanden, die

beiden erwähnten und eine Holtzische Trichterröhre, zeigten zugleich mit der Abstossung ein eigenthümliches grünes Licht im Glase an der dem abstossenden Finger oder Leiter abgewandten Seite. Da aber nach späteren Beobachtungen die Abstossung der leuchtenden Gassäulen in Geissler'schen Röhren in weitaus grösserem Umfange auftritt, als das sie bei den anfänglich untersuchten Röhren begleitende grüne Licht, so scheint uns jetzt eine von jener Nebenerscheinung zunächst absehende selbstständige Behandlung der Abstossung sowohl der Wichtigkeit der Sache zu entsprechen, als auch für eine unbefangene Würdigung der Thatsachen geeigneter.

Die fragliche Abstossung war aus Anlass einer Untersuchung über die Einwirkung des Magnetes auf die Schichtung des elektrischen Lichtes gefunden worden. Hierüber sowohl, als über die bis dahin gemachten Beobachtungen bei den gedachten drei Röhren, betreffend die Abstossung und das sie begleitende grüne Licht, berichtet auf Grundlage unserer gemeinschaftlichen Versuche Professor Reitlinger in einer von der k. Akademie der Wissenschaften in ihren Sitzungsberichten veröffentlichten Abhandlung vom 6. April 1876: Über einige merkwürdige Erscheinungen in Geissler'schen Röhren.[1] Schon in dieser Abhandlung ist die Ansicht ausgesprochen, die neue Abstossung sei sowohl für die Theorie der Elektricität, als auch für die Frage nach dem Ursprunge der Abstossung der Kometenschweife durch die Sonne von Bedeutung. Wir haben seitdem äusserst zahlreiche Versuche über die Abstossung und Anziehung der leuchtenden Gassäulen in Geissler'schen Röhren durch genäherte Leiter gemacht. Im Folgenden wollen wir der Kürze wegen erstere Elektro-Repulsion, letztere Elektro-Attraction nennen. Ferner wurden sowohl durch den ursprünglichen Ausgangspunkt: Einwirkung des Magnetes auf die Schichtung des elektrischen Lichtes, als durch das Streben, Wesen und Bedeutung der neuen Erscheinung zu ergründen, viele Versuche und Beobachtungen veranlasst, welche nicht unmittelbar die Elektro-Repulsion und Attraction, sondern andere damit mehr oder weniger in Zusammenhang stehende Erscheinungen

[1] LXXIII. Bd. d. Sizb. d. k. Akad. d. Wissensch. II. Abth., April-Heft., Jahrg. 1876.

betrafen. Die Experimente wurden von Anfang März 1876 bis weit in das Studienjahr 1877/8 fortgesetzt und drei vorläufige Notizen im Anzeiger der k. Akademie der Wissenschaften gaben von ihren wichtigeren Resultaten Nachricht.[1] Die vorliegende Abhandlung strebt nun eine übersichtliche und zusammenhängende Darstellung unserer Resultate unter Mittheilung der interessanteren Einzelheiten unserer Versuche zu liefern. Eine Vollständigkeit in letzterer Hinsicht ist durch die zu grosse Zahl der Versuche ausgeschlossen.

Fundamentalthatsachen der Elektro-Repulsion und Attraction bei geschlossenem Inductionsstrome.

§. 2. Die beiden Röhren in der Sammlung der zweiten physikalischen Lehrkanzel, an welchen wir die Elektro-Repulsion zuerst wahrnahmen, waren von Dr. Geissler in Bonn die eine mit Br, die andere mit $SnCl_2$ bezeichnet worden. Ihr Anblick, sowie ihr Spectrum stimmten jedoch überein und legten die Vermuthung nahe, dass der ursprünglich eingefüllte Stoff nicht mehr der Träger der Lichterscheinung sei, sondern entweder von den Elektroden absorbirt oder auf den Glaswänden niedergeschlagen wurde. Licht und Spectrum waren nicht sehr hell und letzteres zeigte auf einem wenig deutlichen Hintergrunde, dessen helle Theile von Luftspuren in den Röhren herrühren mochten, mit hinreichender Schärfe, um ihre Identität festzustellen, die drei Banden jenes Kohlenstoff-Spectrums, welches man am blauen Rande der Leuchtgasflamme wahrnimmt.

Unter der Voraussetzung, dass die ursprünglich eingefüllten Stoffe absorbirt oder niedergeschlagen worden waren, erklärt sich dieser Befund leicht durch die Einfettung der beim Auspumpen und Füllen der Röhren verwendeten Verbindungsstücke. Sah man nur auf die Aufschrift der Röhren, so lag die Annahme nahe, man habe es mit etwas Ähnlichem zu thun, wie beim Diamagnetismus, wo die sonst zur Anziehung führende magnetische Vertheilungswirkung sich für bestimmte Stoffe, welche in

[1] Anzeiger d. k. Akad. d. Wissensch. Jahrg. 1876, Nr. XIV (18. Mai), Nr. XX (12. October); Jahrg. 1877, Nr. X (19. April).

diesem Falle sogar die Mehrzahl bilden, in eine zur Abstossung führende verwandelt. Der Spectralbefund überzeugte uns aber sogleich von der Unzulässigkeit einer solchen Annahme, welche auch durch alle späteren Beobachtungen völlig ausgeschlossen ist; er führte uns vielmehr nach dem oben Gesagten auf die Vermuthung, in den von uns untersuchten Röhren sei der leuchtende Rest, wahrscheinlich bestehend aus Zersetzungsproducten von Fett und von Luftspuren, in einem viel verdünnteren Zustande, als in den gewöhnlich benützten Geissler'schen Röhren, bei denen man die Anziehung des Lichtes durch genäherte Leiter sah und eben von dieser höheren Verdünnung rühre die Umwandlung der Anziehung in Abstossung her. Diese Vermuthung hat sich vollständig bestätigt und durch sie wurde unsere weitere Untersuchung auf den Weg geleitet, der uns zu den ferneren Resultaten führte.

§. 3. Die dritte Röhre aus der uns zu Gebote stehenden Sammlung, welche die Abstossung zeigte, war eine Holtzische Trichterröhre. Dementsprechend war sie durch drei Glastrichterchen, welche sämmtlich ihre Spitze mit capillarer Öffnung nach derselben Seite kehrten, in vier Abtheilungen oder Kammern getheilt. Wir wollen Poggendorff's ausführlicher Monographie über die Holtzische Trichterröhre[1] folgen und von einer positiven Lage der Röhre sprechen, wenn die positive Elektricität des vom Ruhmkorff erzeugten Öffnungsstromes durch die den Trichterspitzen gegenüber befindliche Drahtelektrode eintritt, von einer negativen aber, wenn dies durch die entgegengesetzte Drahtelektrode geschieht. In der positiven Lage zeigte nun unsere Röhre scharf begrenzte, an ihrem jedesmaligen Orte fest beharrende ziegelrothe Schichten; nur an der negativen Elektrode war eine Umfluthung bläulichen Glimmlichtes und an jeder Trichterspitze ein ähnliches bläuliches Licht in Form eines Büschels bemerkbar. In der negativen Lage dagegen war der grösste Theil der Röhre von einem violetten, viel weniger hellen und nebelartigen Lichte mit schwach angedeuteten, platzwechselnden Schichten erfüllt. Nur bei letzterer Lage bekamen wir mit dem Ruhmkorff mittlerer Grösse, den wir bei unseren Versuchen

[1] Pogg. Ann. Bd. 134, S. 1 u. ff.

verwandten, eine deutliche Abstossung, welche um so lebhafter wurde, je mehr wir uns der negativen Drahtelektrode näherten, jedoch nur so lange, als wir diesseits des dunklen Raumes blieben. Das negative Glimmlicht war ganz und gar unempfindlich gegen den genäherten Leiter; es wurde weder abgestossen, noch angezogen. Der grösseren Helligkeit wegen konnte man diese absolute Unempfindlichkeit des Glimmlichtes an der negativen Elektrode in der positiven Lage noch besser wahrnehmen und auch für die bläulichen Büschel an den Trichterspitzen, die wir später gleichfalls als Glimmlicht kennen lernen werden, deutlich constatiren. In dieser Lage erstreckte sich übrigens die Unempfindlichkeit auf das gesammte Licht; auch die ziegelrothen stabilen Schichten wurden vom genäherten Leiter weder abgestossen, noch angezogen. Wir werden erfahren, dass die Unempfindlichkeit des Glimm- oder was dasselbe ist, Kathodenlichtes gegen genäherte Leiter eine ganz ausnahmslose, nach unserer Ansicht bedeutungsvolle Thatsache ist. Da ferner Anblick und spectroskopischer Befund auf eine Füllung der Röhre mit atmosphärischer Luft hinwiesen, so bestätigte sich, dass die Abstossung, die man ja in der negativen Lage ganz deutlich sah, nicht an besondere, seltener in Geissler'schen Röhren befindliche Stoffe gebunden war. Die andere Vermuthung aber, dass sie höherer Verdünnungsgrade, als in den gewöhnlichen käuflichen Röhren bedürfe, war nicht ausgeschlossen; später erfuhren wir auch wirklich, dass wir aus dem ausgedehnteren Glimmlichte und den stabilen Schichten der positiven Lage auf eine höhere Verdünnung in unserer Röhre, als die gewöhnliche, schliessen durften. Zugleich zeigte der Umstand, dass die Abstossung nur bei negativer Lage stattfand, die Abhängigkeit der Elektro-Repulsion vom Widerstande der Schliessung und der dadurch veränderten Stromstärke; denn bekanntlich ist der Widerstand einer Holtzischen Trichterröhre je nach der positiven oder negativen Lage sehr verschieden und rührt vorzüglich hievon der Unterschied der Erscheinungen in den beiden Lagen her.

§. 4. Da durch die Beobachtungen an fertigen käuflichen Röhren die Vermuthung angeregt worden war, die Elektro-Repulsion sei an höhere Verdünnungsgrade geknüpft, als in Geissler'schen Röhren gewöhnlich vorhanden sind, so mussten vor Allem

Versuche wünschenswerth erscheinen, bei welchen man gleichzeitig den Grad der Verdünnung und das Auftreten der Elektro-Repulsion studiren konnte. Dazu war nöthig, dass wir selbst die Verdünnung in den Röhren besorgten und während deren Verbindung mit der Luftpumpe beobachteten. Zunächst stand uns nur eine zweistiefelige Ventilluftpumpe zu Gebote, mit welcher man bestenfalls eine Verdünnung von 1·5 Mm. erreichte. Wir veranlassten daher sogleich alles Nöthige, um sobald als möglich die Versuche mit einer Quecksilber-Luftpumpe fortzusetzen, begannen sie aber vorläufig mit der Ventilluftpumpe. Ein Zweiweghahn aus Messing, dessen Anfertigung nur wenig Zeit erforderte, wurde auf der Luftpumpe festgeschraubt. Das Ansatzrohr, durch welches die Röhre gefüllt und entleert werden konnte und das bei den käuflichen fertigen Röhren abgeschmolzen ist, wurde an seinem offenen Ende in den Zweiweghahn eingekittet. Durch diesen konnte man also die Röhren entweder mit der Pumpe oder einem Gasometer in Verbindung setzen.[1] Die verwendeten Röhren waren sogenannte Spectralröhren, bei welchen bekanntlich zwischen zwei weiteren Abtheilungen ein capillares Mittelstück eingeschaltet ist. Sie waren von zweierlei Form: entweder hatten sie, wie die meisten käuflichen Spectralröhren zwei verticale Zuleitungsdrähte, während das Ansatzrohr an einer Seitenwand der unteren Abtheilung angebracht war; oder das Ansatzrohr bildete die verticale Fortsetzung der unteren Abtheilung, wo sodann von den Zuleitungsdrähten nur der obere vertical, der untere aber horizontal stand. Wir experimentirten mit Luft, Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlensäure und Leuchtgas. Mittelst eines zwischen dem Gasometer und dem Zweiweghahne eingeschalteten Chlorcalciumrohres trockneten wir die Gase. Zwar

---

[1] Im Ganzen war die Anordnung dieselbe, welche Professor Reitlinger in seiner Abhandlung: „Über die Schichtung des elektrischen Lichtes" (Sitz. Ber. d. k. Akad. d. Wiss. XLIII. Bd., S. 16) 1861 angegeben hat. Nur fehlte am Ansatzrohre das kleine Messingstück mit Hahn, das seinerzeit zum gleichen Zwecke benützt worden war, wie der Geissler'sche Hahn bei Wüllner'schen Röhren, und am angeführten Orte beschrieben ist. Da wir die Ventilluftpumpe möglichst bald durch die Quecksilberluftpumpe zu ersetzen strebten, für diese aber Wüllner'sche Röhren bei Geissler bestellten, so sahen wir von diesem Zwischenhahne ab.

konnten wir nicht hoffen, bei der angewandten Ventilluftpumpe eine grosse Reinheit der von uns in die Röhren eingeführten Gase zu erzielen und immer machte sich, je weiter man in der Verdünnung fortschritt, die Beimischung von Luft geltend. Dennoch lehrten äusserer Anblick und spectroskopische Untersuchung, dass bei wiederholtem Auspumpen und Füllen, überhaupt bei sorgfältigem Verfahren, die eingeführten Gase überwogen. Zwei bis vier grosse Bunsen'- oder sechs bis acht Smee'sche Elemente lieferten den primären Strom für den Ruhmkorff, den wir in Gang setzten, noch bevor die Verdünnung den Durchgang der Entladung gestattete. So konnten wir das Verhalten des Lichtes in den Röhren von den höchsten Barometerständen an, bei denen es bemerklich wird, bis zu den niedersten uns zugänglichen verfolgen. Bei unserem Ruhmkorff schwankt der Barometerstand, bei welchem sich die ersten Spuren des Leuchtens zeigen, zwischen 40 und 20 Mm., je nach dem Gase und der Stärke des Stromes.

Die Lichterscheinungen, welche man wahrnimmt, sind folgende: Zuerst wird an der Spitze der Drahtanode ein feiner nicht sehr hell leuchtender Faden sichtbar, der bei geringer Fortsetzung der Verdünnung, die Mitte der Röhre einnehmend, bis zur Drahtkathode reicht. Die Ausdrücke „Anode“ und „Kathode“ beziehen sich selbstverständlich auf die Richtung des im Ruhmkorff inducirten Öffnungsstromes. Bei fernerer Verdünnung tritt das Glimmlicht an der Kathode auf und der dunkle Raum fängt an, den gleichzeitig heller und breiter werdenden Lichtfaden von derselben zu trennen. Wie Glimmlicht und dunkler Raum deutlicher werden, so füllt auch immer mehr das von der Spitze der Drahtanode ausgehende Licht die Röhre ihrer ganzen Weite nach aus; es stellt sich der bekannte Anblick der meisten käuflichen Geissler'schen Röhren her. Insoferne derselbe durch die drei Bestandtheile: Anoden- oder Büschellicht, dunkler Raum, Kathoden- oder Glimmlicht, charakterisirt wird, beharrt er von seinem Auftreten an bis zu den höchsten, von uns nicht nur mittelst der Ventilluftpumpe, sondern auch der Quecksilberluftpumpe erreichten Verdünnungsgraden; nur dehnten sich Glimmlicht und dunkler Raum mit der Verdünnung immer mehr aus. Ganz besondere Ausnahmsfälle waren es, in welchen der dunkle Raum

gänzlich fehlte oder an seiner Stelle ein eigenthümliches, graugrünes, fahles Licht auftrat; aber auch in diesen Fällen konnte man Büschel- und Glimmlicht deutlich unterscheiden. Auch im weiteren Verlaufe dieser Abhandlung werden wir die durch den dunklen Raum geschiedenen beiden Lichterscheinungen stets entweder Büschel- und Glimmlicht, oder Anoden- und Kathodenlicht nennen, dagegen aber die gleichfalls üblichen Ausdrücke positives und negatives Licht vermeiden, weil sie Vorstellungen von hypothetischen Spannungen erwecken, welche nach dem elektroskopischen Befund der Seitenwände nicht einmal wahrscheinlich sind. Das Anoden- oder Büschellicht selbst bietet je nach den Umständen einen sehr verschiedenen Anblick dar, nicht nur in Farbe und Spectrum, sondern bald bildet es einen continuirlichen Lichtschwall und bald ist es geschichtet. Im letzteren Falle sind die Schichten entweder stabil oder instabil; sie beharren entweder fortdauernd an denselben Stellen der Röhre oder wogen unruhig hin und her. Zwar lehrt der rotirende Spiegel, dass auch im letzteren Falle die Schichten bei der einzelnen Ruhmkorff-Entladung bestimmte Plätze einnehmen, welche nur von Entladung zu Entladung wechseln und dass einzig und allein hierin der Unterschied der beiden Arten Schichten besteht; dennoch zeigt sich derselbe von solchem Einfluss auf die Elektro-Attraction und Repulsion, dass es uns ohne dessen Beachtung unmöglich wäre, das Gesehene vollständig zu beschreiben. Überhaupt erweisen sich die geschilderten Erscheinungsformen des Lichtes als vom höchsten Einflusse auf Elektro-Attraction und Repulsion; je nachdem man Lichtfäden, continuirliches Licht, stabile oder instabile Schichten vor sich hat, ist auch die Einwirkung der genäherten Leiter wesentlich verschieden.

§. 5. Beginnen wir mit den Beobachtungen an Lichtfäden. Man nimmt hier Anziehungen und Abstossungen wahr; nicht nur bei Berührung der Röhren, sondern auch, wenn der Finger oder Leiter mehrere Centimeter von deren Wand entfernt war. So weit unsere Beobachtungen es beurtheilen liessen, fanden wir die chemische Natur des eingeführten Gases von entscheidendem Einfluss. Bei Luft und Wasserstoff bekamen wir im Allgemeinen Anziehungen, bei Sauerstoff und Kohlensäure Abstossungen. Bei den letztgenannten Gasen sah man zuweilen zwei Fäden, von

denen der eine abgestossen, der andere angezogen wurde. Da die Farbe dieser beiden Fäden verschieden war, so wird man bei der geringen Reinheit des eingeführten Gases, welche die Ventilluftpumpe zu erzielen gestattet, wohl annehmen dürfen, dass mit dem entgegengesetzten Verhalten der beiden Fäden eine chemische Verschiedenheit ihrer leuchtenden Theilchen Hand in Hand ging. Die Unruhe der Fäden einerseits und ihre schwache Lichtentwicklung anderseits erlaubte uns nicht, diese Annahme spectroskopisch zu prüfen. Wohl aber stellten wir an einer Röhre, welche die eben besprochene Erscheinung zeigte, eine fernere, hierher gehörige Beobachtung an. Die Röhre selbst war eine Spectralröhre von der zweiten, im vorigen Paragraphen angegebenen Form: mit einem verticalen oberen Drahte und einem horizontalen, durch die Seitenwand der unteren Abtheilung eintretenden zweiten Drahte. Das Ansatzrohr bildet hierbei die gerade Fortsetzung der Röhre und liegt genau in derselben Richtung, wie ihr capillares Mittelstück. Als wir nun die Röhre nicht weit von der Anode mit zwei einander gegenüber befindlichen Fingern berührten, traten an die Glaswand zwei Fäden unter den beiden Fingern und zwei Fäden in einer Ebene, senkrecht auf derjenigen, welche man durch die beiden ersterwähnten Fäden legen konnte; die Schnittebene beider Fäden bildete der Draht der Anode. Hier muss man die beiden Fäden unter den Fingern als von diesen angezogen, die beiden anderen als von ihnen abgestossen ansehen. Auch hier ist die Annahme wahrscheinlich, gleichzeitig mit dem verschiedenen Verhalten der beiden Fadenpaare sei eine chemische Differenz derselben vorhanden. Manchmal zeigten auch verschiedene Abtheilungen der Röhre, je nachdem sie der Anode oder Kathode näher lagen, ein verschiedenes Verhalten und manchmal wurde der leuchtende Faden aus der Ferne abgestossen und bei Berührung der Glaswand angezogen.

Bei Wasserstoffgas wurde der feine, kaum 0·5 Mm. dicke Faden in dem der Anode zunächst liegenden weiten Theile der Spectralröhre in sehr zahlreiche, schmale und scharf gesonderte Schichten getheilt.

Ihr Anblick erinnerte an die schönen Perlschichten, die ein Gemenge von Wasserstoffgas mit trockener Luft bei einem Drucke von 6—8 Mm. im capillaren Theile einer Spectralröhre

zeigt.[1] Vermuthlich bildete sich unser geschichtete Faden in einem ähnlichen Gemenge, nur von anderem Mischungsverhältnisse. Der Einwirkung des Leiters oder Fingers stellte diese Schichtung kein Hinderniss entgegen.

§. 6. Bei fernerer Verdünnung tritt, wie schon oben gesagt wurde, an die Stelle des Fadens der gewöhnliche Anblick Geissler'scher Röhren. Bei allen von uns untersuchten Gasen: Luft, Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlensäure und Leuchtgas wurde nun zwischen 12 und 4 Mm. Barometerstand das Anodenlicht, welches sich bekanntlich von der Spitze der Anode bis zu dem vor der Kathode befindlichen dunklen Raum, also beinahe durch die ganze Länge der Röhre erstreckt, vom genäherten Leiter oder Finger in deutlichster Weise angezogen. Dies war die längst gekannte Erscheinung. Sank jedoch der Barometerstand tiefer, so nahm diese Anziehung ab und nachdem bei einem gewissen Verdünnungsgrade weder Anziehung noch Abstossung sichtbar war, bekam man bei noch grösserer Verdünnung Abstossung. Sie war zwar nicht für alle Theile des Lichtes gleich deutlich und konnte überhaupt nur dann gut constatirt werden, wenn man bis unter 2 Mm. auspumpte, doch war sie zweifellos bei allen angewandten Gasen mehr oder weniger bemerkbar. Bildete das Anodenlicht einen continuirlichen ungeschichteten Licht-Schwall oder Schein, so war dies für Anziehung und Abstossung besonders günstig, doch war beides auch an den instabilen Schichten sichtbar, welche sich bei Einführung von Wasserstoff oder feuchter Luft zeigten. Dagegen nahm man bei allen Gasen und Verdünnungsgraden eine völlige Unempfindlichkeit des Kathoden- oder Glimmlichtes wahr, das sich mit wachsender Verdünnung immer mehr ausbreitet; es wurde durch genäherte Leiter oder Finger weder angezogen noch abgestossen. Bei Füllungen mit Sauerstoffgas unterschieden wir drei verschieden gefärbte Theile, indem der sonst dunkle Raum ein eigenthümliches, graugrünes, fahles Licht ausstrahlte. Bei Annäherung von Leitern war dieses Licht ebenso unempfindlich, wie das Glimmlicht. Der Umstand, dass uns die Röhren zwischen 8 und 4 Mm. Barometerstand den hellsten und schönsten Anblick darboten, also bei Verdünnungsgraden, wo

[1] Sitz. Ber. d. k. Ak. d. Wiss. XLIII. Bd., S. 19.

stets Anziehung und zwar in bemerkbarster Weise auftrat, löste uns eine Frage, die sich uns seit unserer ersten Wahrnehmung der Elektro-Repulsion wiederholt aufgedrängt hatte. Je mehr wir in unserer Untersuchung fortschritten, desto häufiger trafen wir auf Elektro-Repulsion, ja unter 2 Mm. Barometerstand bei sämmtlichen gewöhnlichen Gasen.

Wie so war dieses Erscheinungsgebiet der Aufmerksamkeit früherer Forscher entgangen? Offenbar, weil man die käuflichen Röhren meistens bei jenem Zustande zuschmilzt und versendet, wo sie am besten als Schaustück dienen und dies ist bei einem Barometerstande der Fall, welcher die Anziehung durch genäherte Leiter oder Finger besonders deutlich zeigt.[1]

§. 7. So waren wir mittelst der Ventilluftpumpe zu der Wahrnehmung gelangt, dass die dem Versuche unterworfenen gewöhnlichen Gase bei 2 Mm. Barometerstand eine beginnende Abstossung durch den genäherten Leiter oder Finger zeigten, welche jedoch weder so deutlich, noch so lebhaft war, wie bei den in den §§. 2 und 3 besprochenen käuflichen Röhren. Um so mehr mussten wir, entsprechend der Vermuthung, in letzteren herrsche ein höherer Verdünnungsgrad, den Wunsch hegen, unsere Versuche mit der Quecksilberpumpe fortzusetzen. Als wir daher anfangs Juli 1876 eine solche nebst den erforderlichen Wüllner'schen Röhren von Dr. Geissler in einer des berühmten Verfertigers würdigen Ausführung erhalten und in einem Jolly'schen Gestelle passend angebracht hatten, schritten wir unverzüglich zu den Experimenten. Bekanntlich versteht man unter Wüllner'schen Röhren solche, welche an ihren beiden Enden zwei Ansatzröhren mit Geissler'schen Glashähnen besitzen. An die Quecksilberpumpe wurden diese Röhren durch ein gabelförmiges Zwischenstück aus Glas angesetzt. Anfänglich verwandten wir eine Gabel mit zwei Zinken und Wüllner'sche Röhren von der Form der Spectralröhren. Um dieselben luftdicht mit der Gabel zu verbinden, wurden sie meistens in die Zinken eingekittet. Da aber das Ein- und Auskitten mit mancherlei

[1] Die in den §§. 4—6 mitgetheilten Beobachtungen lagen bereits unserer vorläufigen, im Anzeiger der k. Akademie vom 18. Mai 1876 veröffentlichten Note zu Grunde.

Übelständen verbunden war und insbesondere nicht ohne Gefahr für die Gabel selbst vollzogen werden konnte, so bestellten wir später eine neue Gabel mit eingeschliffenen Wüllner'schen Röhren. Diese zweite Gabel hatte vier Zinken mit Einschliffen, von denen eine durch einen Glasstöpsel verschlossen war, während in die drei anderen die Röhren passten. Von diesen hatte nur mehr Eine die Form von Spectralröhren, die beiden anderen waren von einfacherer Form. Je mehr wir glaubten, in der Electro-Attraction und Repulsion eine fundamentale Erscheinung erblicken zu dürfen, um so mehr mussten wir bemüht sein, sie unter möglichst einfachen Bedingungen zu studieren. Daher liessen wir die beiden anderen Röhren nur aus einem einzigen Cylinder ohne capillaren Theil bestehen. Die Zuleitungsdrähte waren in der Richtung der Axe, die Ansatzröhren mit den Geissler'schen Glashähnen seitwärts an den abgerundeten Enden eingeschmolzen. Die Länge der Röhren betrug 250 Mm., ihre Breite 18 Mm. Nachdem wir im October 1876 die zweite Gabel bekommen hatten, stellten wir weitaus die meisten unserer späteren, sehr zahlreichen Versuche über Elektro-Attraction und Repulsion mit diesen Röhren von einfachster Form an; zwar pflegten wir auch die Spectralröhre an der Füllung mit dem Gase und an der Verdünnung theilnehmen zu lassen, aber nur zum Zwecke, uns die spectroskopische Prüfung der Reinheit des Gases zu erleichtern.

Hand in Hand mit der Anwendung der Quecksilberpumpe ging unser Bestreben, vollkommen reine Gase unseren Experimenten zu unterwerfen, wobei wir auf sehr grosse Schwierigkeiten trafen. Schon die gänzliche Beseitigung der Spectrallinien des Wasserstoffgases, wenn wir mit irgend einem anderen Gase experimentirten, war für uns mit einem grösseren Aufwande von Zeit und Mühe verbunden. Wir trockneten die Gase vor ihrem Eintritte in die Luftpumpe mittelst U-förmiger Chlorcalciumröhren und dies Verfahren erwies sich als ausreichend. Aber in der Luftpumpe selbst, in den Verbindungsstücken zwischen der saugenden Glasbirne und der Gabel mit den Röhren, war eingefülltes Chlorcalcium als trocknende Substanz unbrauchbar; wir brachten diesfalls nicht nur die Wasserstofflinien nicht zum gänzlichen Verschwinden, sondern auch die Verdünnung selbst liess sich

durch noch so langes Pumpen nicht unter 1·5 Mm. Druck bringen. Es war, als ob das Chlorcalcium die bei höherem Drucke aufgenommene Feuchtigkeit bei so niedrigem Drucke wieder ausstiesse. Dagegen erwiesen sich sowohl concentrirte Schwefelsäure, als anhydre Phosphorsäure in Stangen als geeignete Trockenmittel innerhalb der Luftpumpe, mit deren Hilfe wir bei einiger Ausdauer das Verschwinden der Wasserstofflinien und daher wohl jeder Feuchtigkeit erzielten.

In dem Verbindungsrohre zwischen Luftpumpe und Gabel brachten wir einen dichten Knäuel von Golddrähten an. Er füllte die ganze Weite des Rohres aus und war dazu bestimmt, den Übertritt von Quecksilberdämpfen aus der Luftpumpe in die Versuchsröhren zu verhindern. Auch liessen wir nicht nur die Gase, welche wir möglichst rein bereiteten, längere Zeit durch die Luftpumpe und die Röhren strömen, sondern wir wiederholten überdies den Act der Füllung und Verdünnung mehrere Male. Trotz all dieser Bemühungen zeigten uns alle Gase, wenn der Druck unter 0·5 Mm. sank, denselben Anblick: einige wenige, vier bis zehn, ziegelrothe stabile Schichten, die dem genäherten Leiter gegenüber unempfindlich waren und welche wir auch erhielten, wenn wir mit trockener atmosphärischer Luft experimentirten. Woher dies kam, lehrten uns kleine Luftblasen, welche, wenn man das Toricellische Vacuum in der Glasbirne der Pumpe herstellte, ab und zu im Quecksilber aufstiegen. Offenbar stammten sie daher, dass jedesmal bei der Verdrängung des vom Vacuum angesaugten Gases das Quecksilber gegen einen Raum wirkte, welcher mit der äusseren Luft in Verbindung stand. Um hierbei Staub und Feuchtigkeit abzuhalten, schaltete Geissler zwischen dem Glasrohre, worin das Quecksilber emporsteigt, und der äusseren Luft eine Chlorcalciumröhre und eine mit Baumwolle gefüllte Röhre ein. Die Blasen zeigen aber, dass das Quecksilber auch von der über ihm befindlichen Luft selbst Spuren aufnimmt, welche es sodann in das Vacuum ausstösst. Je länger man nun fortpumpt, desto mehr wird nicht nur diese Luft, mit welcher das Quecksilber beim Verdrängungsacte in Berührung kommt, wegen Verminderung des auszutreibenden Gases der atmosphärischen gleichen, sondern werden auch die vom Quecksilber aufgenommenen Spuren atmosphärische Luft der Versuchsröhre zuführen,

da sie sich unaufhörlich erneuern, während das ursprünglich eingefüllte Gas immer weniger wird. Bei genügend langem Pumpen überwiegt also stets die auf dem angegebenen Wege zuerst in die Birne und dann in die Röhre gelangende atmosphärische Luft, um so mehr, als auch die länger dauernde Verbindung zwischen dem Vacuum und der übrigen Luftpumpe, welche bei höheren Verdünnungsgraden erforderlich ist, die Diffusion begünstigt. Nach erkannter Ursache war es jedoch nicht schwer, den Übelstand zu beheben. Hatte schon Geissler durch Röhren mit Chlorcalcium und Baumwolle dafür gesorgt, dass nur trockene, staubfreie Luft mit dem Quecksilber in Berührung kam, so mussten wir diese Luft durch das Gas selbst, mit welchem wir experimentiren wollten, ersetzen. Wir verlängerten zu diesem Zwecke die von Geissler angebrachte Röhrenleitung und liessen sie statt in die freie Luft unter einem Glockengasometer aus Glas einmünden, der mit dem zum Versuche bestimmten Gase gefüllt war. Hatten wir daher mit diesem Gase die Luftpumpe nebst Röhrenleitung anfänglich gefüllt und sodann die Communication der letzteren mit dem Glockengasometer hergestellt, so kam auch bei dem Verdrängen des angesaugten Gases das Quecksilber stets nur mit dem unvermischten Versuchsgase in Berührung, wir experimentirten gewissermassen in einer aus demselben bestehenden Atmosphäre. Nun erreichten wir wirklich, dass je nach dem Gase selbst bei den stärksten Verdünnungen die Erscheinungen in Farbe und Spectrum verschieden waren und zwar schon beim ersten sorgfältigen Füllen und Auspumpen. Wenn wir daher diese Operationen auch noch mehrmals wiederholten, bevor wir die Beobachtungen begannen, so durften wir wohl annehmen, unsere darauf folgenden Versuche nicht nur bei höherem Barometerstand mit hinreichend reinen Gasen zu beginnen, sondern auch noch bei den stärksten Verdünnungen mit solchen fortzusetzen.

§. 8. Bevor wir noch im Stande waren, mittelst der eben geschilderten Vorbereitungen möglichst reine Gase dem Experimente zu unterwerfen, erweiterten wir bereits unsere Kenntnisse der Elektro-Attraction und Repulsion mit Hilfe der Quecksilberpumpe: durch Experimente mit atmosphärischer Luft. Bis zu einem Drucke von 2 Mm. stimmten die Wahrnehmungen natürlich

mit denen überein, die wir schon bei der Ventilluftpumpe an Spectralröhren gemacht hatten, um so mehr, da anfänglich unsere Wüllner'schen Röhren von derselben Form waren. Indem wir aber die Verdünnung unter 2 Mm. Druck fortsetzten, gaben wir der Repulsion, welche wir schon mit der Ventilluftpumpe bemerkt hatten, eine viel grössere, jeden Zweifel ausschliessende Deutlichkeit. Hier wie dort war es die Abtheilung zwischen Anode und capillarem Theil, wo die Anziehung zwischen Büschellicht und genähertem Leiter bei der Druckverminderung in eine Abstossung verwandelt wurde, während sie in der Abtheilung zwischen dem capillaren Theil und der Kathode nur abnahm, schon durch die immer weitere Ausbreitung des indifferenten blauen Glimmlichtes und des dunklen Raumes zwischen diesem und dem Büschellicht. Die Farbe des Lichtbüschels war anfangs dieselbe, wie in käuflichen Stickstoffröhren, ein blasses Violett mit einem röthlichen Stich; sie ging aber mit abnehmendem Druck in ein grünliches Weiss über. Gleichzeitig traten im Spectroskope die Sauerstoff- und Wasserstofflinien immer mehr hervor, während die Helligkeit des Stickstoffspectrums abnahm. Diese Änderung von Farbe und Spectrum war bemerklicher, wenn man der Luft ihre natürliche Feuchtigkeit gelassen hatte, als wenn sie vor ihrem Eintritt in die Versuchsröhre durch eine Chlorcalciumröhre sorgfältig getrocknet wurde. In beiden Fällen bildete das Büschel, als es vor dem Leiter zurückzuweichen anfing, eine continuirliche Lichtfluth, welche sich von der Anode aus bis zum capillaren Theil immer mehr in der Röhre ausbreitete, und so lange es diese Form behielt, wuchs die Abstossung mit steigender Verdünnung. Bevor aber diese noch sehr weit getrieben war, begannen bereits helle Schichten die Continuität der Lichtfluth zu unterbrechen. Anfangs war der Helligkeitsunterschied, durch welchen die Schichten bemerklich wurden, nur gering, aber sogleich zeichneten sie sich durch den Umstand aus, dass sie, so lange der Druck derselbe blieb, ganz genau an derselben Stelle der Röhre auftraten. Bei fernerer Verdünnung wurden sie stets heller und deutlicher, während das continuirliche Licht, auf dessen Hintergrund sie sichtbar wurden, immer mehr verblasste. Schliesslich bestand das ganze Büschel zwischen Anode und capillarem Theil nur mehr aus einigen stabilen Schichten, welche durch dunkle Zwischen-

räume getrennt waren. Von dem ersten Auftreten der stabilen Schichten an, welches ungefähr bei 1 Mm. Druck stattfand, verminderte sich die Elektro-Repulsion; auch schien sie, so weit sie noch bemerklich blieb, sich weniger auf jene, als auf das noch sichtbare continuirliche Licht zu beziehen. Als das letztere ganz verschwunden war und sich zwischen den Schichten dunkle Zwischenräume gebildet hatten, da hörte sie auch ganz und gar auf. Die nun in der Röhre leuchtenden Schichten waren eben so vollständig unempfindlich gegenüber dem genäherten Leiter, wie die stabilen Schichten unserer Trichterröhre, denen sie auch in der Form ganz und gar glichen. Schon vorher war aber auch in der Abtheilung der Kathode, wo sich inzwischen Glimmlicht und dunkler Raum immer mehr ausgebildet hatten, jede Einwirkung genäherter Leiter verschwunden. Als daher, noch ehe der Druck auf 0·30—0·25 Mm. gesunken war, das Büschellicht in allen weiteren Theilen der Röhre nur mehr aus stabilen Schichten bestand, war überhaupt keine Spur von Elektro-Attraction und Repulsion mehr vorhanden, woran auch ferneres Pumpen nichts mehr änderte.

§. 9. Als die im §. 7 geschilderten Vorbereitungen getroffen waren, um mit reinen Gasen zu operiren, verfolgten wir ebenso, wie in Luft, in verschiedenen Gasen die Erscheinungen der Elektro-Attraction und Repulsion vom ersten Aufleuchten eines Fadens an bei 40—20 Mm. Druck bis zu den hohen, nur mit der Quecksilberpumpe erreichbaren Verdünnungen. Um die Versuche nicht zu verzögern, warteten wir die Wüllner'schen Röhren von einfacherer Form nicht erst ab, sondern begnügten uns ebenso, wie bei der Luft, mit solchen von der Form der Spectralröhren. Die diesbezüglichen Experimente stellten wir mit Sauerstoff Wasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure an. Wir fügten zu den mit der Ventilluftpumpe untersuchten Gasen Stickstoff hinzu, weil uns das Spectroskop gelehrt hatte, bei höheren Verdünnungsgraden seien Schlüsse aus dem Verhalten der Luft auf das des Stickstoffs unzulässig und andererseits sahen wir vom Leuchtgase ab wegen seiner schwankenden und complicirten Zusammensetzung.

Was nun zunächst die Beobachtungen an Lichtfäden betrifft, so führten sie uns zu keinen Generalisationen, daher wir uns über

dieselben nur kurz fassen wollen. Nach den im §.5 beschriebenen Vorversuchen mit der Ventilluftpumpe hatte man allerdings hoffen können, zwischen der chemischen Natur des Lichtfadens und dessen Anziehung oder Abstossung durch den Leiter eine einfache Beziehung zu finden. Dies erwies sich aber als illusorisch, da man in der Wüllner'schen Röhre bei einem und demselben Gase Anziehung und Abstossung bekam. Häufig ging nämlich die Abstossung in Anziehung über, wenn der früher von der Glaswand der Röhre getrennte Leiter diese berührte; öfters fand auch Anziehung oder Abstossung statt, je nachdem der Leiter auf einen der Anode ferner oder näher gelegenen Theil des Lichtfadens einwirkte und zuweilen wurde schon dadurch Abstossung in Anziehung umgewandelt, dass man, während der Druck und die übrigen Umstände gleich blieben, Widerstand und Stromstärke veränderte. Dennoch war, wie es auch nach den erwähnten Vorversuchen nicht anders sein konnte, der Einfluss der chemischen Verschiedenheit des Lichtfadens auf dessen Verhalten nicht unbedeutend; er war gross genug, um uns zu verhindern, bezüglich der anderen einwirkenden Factoren, wie Druck, Widerstand, Stromstärke, Entfernung des Leiters von Röhre und Faden etc. zu bestimmten allgemeinen Gesichtspunkten zu gelangen.

Ganz anders jedoch verhielt es sich, wenn die Röhre das gewöhnliche Aussehen käuflicher Geissler'scher Röhren angenommen hatte, also Büschellicht, dunkler Raum und Glimmlicht in derselben deutlich zu unterscheiden waren. Von dem Eintritte dieses Stadiums an liessen sich gemeinsame Grundzüge für den Gang der Erscheinungen bei fortschreitender Verdünnung angeben, welche für alle Gase, inclusive Luft, gelten. Im §. 6 haben wir bereits solche Grundzüge bis zu jenen Verdünnungsgraden entworfen, welche unsere Ventilluftpumpe zu erreichen gestattete. Dieselben fanden wir nun durch die Quecksilberpumpe bestätigt. In sämmtlichen Gasen nahmen wir zwischen 12—4 Mm. Druck eine lebhafte Anziehung durch genäherte Leiter mit und ohne Berührung der Röhre wahr, wie man sie ganz ähnlich bei käuflichen Geissler'schen Röhren sieht, während wir bei ungefähr 2 Mm. Druck an deren Stelle eine mehr oder weniger deutliche Abstossung bemerkten. Die eine Erscheinung ging in die andere durch eine Zwischenstufe über, bei welcher man weder Anziehung

noch Abstossung constatiren konnte. Im Allgemeinen war man zu dem Ausspruche berechtigt, dass insolange, als die Helligkeit der Röhre mit der Verdünnung zunehme, eine merkliche Anziehung stattfinde, ohne jedoch entscheiden zu können, ob das Helligkeitsmaximum selbst mit einem ausgezeichneten Punkte der Elektro-Attraction, etwa mit deren Maximum oder Zero, zusammentreffe oder nicht. Das Zero, d. i. der neutrale Zustand zwischen Elektro-Attraction und Repulsion, fand, wie aus dem oben Gesagten bereits folgt, bei einem Drucke zwischen 4—2 Mm. statt; innerhalb dieser Grenzen variirte aber der Druck, bei welchem das Zero in den verschiedenen Gasen eintrat. Dies konnte schon desshalb nicht anders sein, weil der Widerstand der Gase bei demselben Drucke verschieden ist, vom Widerstande jedoch, wie wir später sehen werden, Elektro-Attraction und Repulsion beeinflusst wird. Dadurch erleidet jedoch die Allgemeingültigkeit der in §. 6 entworfenen Grundzüge keinen Abbruch, und indem dieselben von der Quecksilberpumpe nach all' den Massregeln, welche wir für die Reinheit der Gase getroffen haben, bestätigt werden, schwindet jeder Zweifel, ob sie wirklich den untersuchten Gasen von chemisch verschiedener Beschaffenheit gemeinsam seien.

Indem wir nun mit dem Pumpen fortfuhren und grössere Verdünnungen erzielten, als uns mit der Ventilluftpumpe zugänglich gewesen waren, sahen wir zunächst zwischen 2—1 Mm. Druck in allen Gasen die etwas über oder unter 2 Mm. bemerkbar gewordene Abstossung des Büschellichtes durch genäherte Leiter eine solche Deutlichkeit und Lebhaftigkeit gewinnen, dass sie nicht mehr wesentlich hinter der bekannten Anziehung desselben in käuflichen Geissler'schen Röhren zurückstand, ja letztere sogar in manchen Fällen übertraf. Hierbei bildete das Büschellicht meistens eine ununterbrochene Lichtfluth, welche sich von der Spitze der Anode aus in der Röhre verbreitete, aber auch dann, wenn es, wie in Wasserstoffgas, in zahlreiche, unruhig wogende und von Entladung zu Entladung platzwechselnde Schichten getheilt war, wich es vor dem Finger unverkennbar zurück. Wie schon gesagt, wurde überhaupt durch diese Art Schichten die Elektro-Repulsion nicht wesentlich beeinträchtigt. Bei ungefähr 1 Mm. Druck oder etwas darunter begannen sich jedoch in allen untersuchten Gasen ebenso, wie in der Luft stabile,

bei den aufeinander folgenden Entladungen an demselben Orte beharrende Schichten zu entwickeln, mit deren Auftreten gleichzeitig die Elektro-Repulsion schwächer zu werden anfing. Der äusseren Form nach gleichen diese Schichten, wie wir schon aus Anlass der Experimente in Luft bemerkten, ganz und gar den stabilen und gegen genäherte Leiter unempfindlichen Schichten in der Holtzischen Trichterröhre. Bestand erst das ganze Büschellicht in den weiten Röhrentheilen ausschliesslich aus solchen Schichten, was bei 0·3—0·2 Druck der Fall zu sein pflegte, so verhielt sich dasselbe in allen Gasen so, wie nach dem vorigen Paragraphen in Luft: es wurde durch genäherte Leiter weder mehr angezogen, noch abgestossen, sondern war gegen dieselben vollständig indifferent. Durch weiteres Pumpen konnte dann nur mehr die ohnehin geringe Anzahl dieser Schichten noch ein wenig vermindert werden, man änderte aber dadurch Nichts an deren Unempfindlichkeit gegen den genäherten Leiter.

Eine solche Unempfindlichkeit besass das Glimmlicht von seinem ersten Auftreten an. Dasselbe breitet sich bei fortgesetztem Pumpen immer mehr in der Röhre aus und erfüllt schliesslich bei höheren Verdünnungsgraden den ganzen Raum rings um den Kathodendraht bis an die Glaswand. Mochte aber was immer für ein Druck in der Röhre herrschen, so wurde doch niemals das Glimmlicht durch einen genäherten Leiter angezogen oder abgestossen, selbst dann nicht, wenn man die Glaswand berührte. Dieses Verhalten des Glimmlichtes nahmen wir in sämmtlichen untersuchten Gasen wahr und es ist denselben ebenso gemeinsam, wie die vorgeschilderte Aufeinanderfolge von Erscheinungen am Büschellichte.

§. 10. Die Beobachtungen, welche den §§. 6, 8 und 9 zu Grunde liegen, wurden sämmtlich derart angestellt, dass sich im Schliessungsbogen des inducirten Stromes nur die Wüllner'sche Röhre und ihre beiden Zuleitungsdrähte befanden und ausser der Röhre keine zweite Unterbrechungsstelle im Inductionskreise eingeschaltet war. Eine wesentliche Veränderung erlitten die Erscheinungen, wenn man einen Luftwiderstand im Schliessungsbogen anbrachte. Insbesondere konnte dadurch bei hohen Verdünnungsgraden die Elektro-Repulsion wieder hergestellt werden, nachdem sie schon durch das Auftreten der stabilen unempfind-

lichen Schichten verschwunden war. Manchmal genügte schon ein zweiter, nur kleiner Funke in freier Luft, um die continuirliche Lichtfluth ganz und gar an die Stelle der Schichten treten zu lassen, manchmal lagerte sie sich nur, wie ein Nebel, über die Schichten, in beiden Fällen zeigte sich aber lebhafte Elektro-Repulsion, welche im zweiten Falle dadurch um so sichtbarer wurde, dass es so aussah, als würde der Nebel über den stabilen Schichten hinweggeschoben. Durch Vergrösserung der Unterbrechungsstelle in der Luft konnte man übrigens diese anfänglich noch zurückgebliebenen Schichten zum Verschwinden bringen. Stellte man in solcher Weise durch eine Unterbrechung des Stromkreises in der freien Luft mittelst einer Funkenstrecke die Elektro-Repulsion wieder her, so war sie meistens von einem sehr deutlichen Auftreten jenes eigenthümlichen grünen Lichtes begleitet, welches wir bei käuflichen Geissler'schen Röhren, an denen wir die Elektro-Repulsion zuerst wahrnahmen, als deren steten Gefährten gefunden haben. Mit hohen Verdünnungsgraden erglänzte dieses Licht an der Kathode, brachte man aber sodann die gleichzeitig entwickelten stabilen Schichten durch Luftwiderstand zum Verschwinden, so trat es nicht minder intensiv unter jedem Finger oder Leiter, der die continuirliche Lichtfluth in der Röhre zurückstiess, an der ihm abgewandten Seite der Glaswand auf. Es verhielt sich dabei ganz so, wie wir es im §. 2 der Abhandlung: Über einige merkwürdige Erscheinungen in Geissler'schen Röhren, angegeben haben[1]. Als wir Sauerstoff in die Wüllner'sche Spectralröhe einführten, hatten wir zur folgenden interessanten Beobachtung Gelegenheit. So lange keine zweite Unterbrechungsstelle in den Stromkreis eingeschaltet war, erfüllte bei niederem Drucke ein fahler, graugrüner Nebel die Röhre, dessen Nachleuchten wir an einem späteren Orte dieser Abhandlung besprechen werden und welcher gegenüber dem genäherten Leiter völlig unempfindlich war. Unterbrachen wir aber den Stromkreis an einer zweiten Stelle, so verdrängten wir diesen indifferenten Nebel, ähnlich, wie in anderen Fällen die indifferente Schichtung; unter dem Einfluss des Luftwiderstandes trat an dessen Stelle ein

---

[1] Sitzungsb. d. kais. Akad. d. Wissenschaften. LXXIII. Bd., II. Abth., April-Heft, 1876.

beweglicher, grauer und wenig heller Nebel in der Mitte der Röhre, der vor dem Finger lebhaft zurückwich, während die Glaswand, an welche er gedrängt wurde, jenen eigenthümlichen grünen Lichtschimmer ausstrahlte, dessen wir oben gedachten. Derselbe war auch rings um die Kathode sichtbar und besass sowohl hier, als auch unter dem Finger an der von letzterem abgewandten Seite grosse Intensität. Überhaupt bot die Röhre ganz und gar die Erscheinungen und den Anblick der beiden käuflichen Röhren dar, welche Geissler mit Br und $SnCl_2$ bezeichnet hat und von denen §. 2 dieser Abhandlung handelt. Damit war nun eine der Aufgaben gelöst, zu denen die Auffindung der Electro-Repulsion in diesen Röhren Anlass gab: man konnte die an ihnen sichtbaren Erscheinungen willkürlich reproduciren. Will man aber von der vorgeschilderten Beobachtung Gebrauch machen, um sich von der Entstehung jener beiden käuflichen Röhren Rechenschaft zu geben, so muss man beachten, dass schon die Sauerstoffröhre einen grossen Widerstand leistet, zu dem noch der Luftwiderstand hinzukommt, dass also die Analogie fordert, einen sehr grossen Widerstand der Röhren gegenüber dem Inductionsstrome als Bedingung der Erscheinungen zu betrachten. Bereits im §. 2 sprachen wir die Vermuthung aus, es herrsche in den Röhren ein hoher Verdünnungsgrad; das ursprünglich Eingefüllte sei niedergeschlagen oder absorbirt worden und Spuren von Luft und verdunstetem Fett seien es, welche leuchten. Dies entsprach dem spectroskopischen Befund und wird nun hier bestätigt; denn gerade dadurch sind die Röhren selbst im Stande, den Widerstand im Schliessungskreise so weit zu steigern, dass in ihnen nur jener Lichtnebel auftritt, welchen wir bei der Wüllner'schen Röhre durch eine zweite Unterbrechung hervorriefen und welcher um so lebhafter abgestossen wird, je höher der Verdünnungsgrad und je grösser der Widerstand ist. Auch in der Erzeugung des grünen Lichtes an der Kathode und an den Repulsionsstellen unterstützen sich Verdünnung und Widerstand.

Bei der im §. 3 besprochenen Holtzischen Trichterröhre dürfen wir wohl keinen so hohen Verdünnungsgrad voraussetzen, als bei den beiden eben erwähnten Röhren, aber auch hier müssen wir einen bei weitem niedrigeren Druck annehmen, als in gewöhnlichen käuflichen Spectralröhren. Nach dem Aussehen der stabilen,

indifferenten Schichten, welche die Röhre in der positiven Schliessung zeigt, mag der Druck der in ihr befindlichen atmosphärischen Luft nicht allzuviel über oder unter 1 Mm. betragen. Längst ist bekannt, dass die Holtzischen Trichterröhren in der negativen Lage dem Inductionsstrome einen viel grösseren Widerstand entgegensetzen, als in der positiven. Man wird daher nach den in diesem Paragraphen mitgetheilten Erfahrungen dem viel grösseren Widerstande in der negativen Lage es zuschreiben, wenn bei unserer Holtzischen Trichterröhre die stabilen Schichten, die in der positiven Lage sichtbar sind, in der negativen durch bewegliche ersetzt werden und gleichzeitig an die Stelle der vollständigen Indifferenz gegen genäherte Leiter eine lebhafte Elektro-Repulsion tritt.

Über die auf Diamagnete wirksamen Kräfte.

Von **Ludwig Boltzmann** in Graz.

(Mit 3 Holzschnitten.)

1. Allgemeine Betrachtungen.

Sogleich nachdem ich die Abhandlung von Toepler und Ettingshausen „Messungen über diamagnetisch-elektrische Inductionsströme" (Poggend. Annalen Band 160) durchgelesen hatte, machte ich den letzteren darauf aufmerksam, dass unsere Kenntniss über den Diamagnetismus durch eine directe von einer Vergleichung mit dem Eisenmagnetismus unabhängige numerische Berechnung der sogenannten Diamagnetisirungsconstante weit mehr gefördert werden dürfte, als durch Vergleich der Intensität des Wismuth-Diamagnetismus mit der des Eisenmagnetismus. Erstere Berechnung aber ist meines Wissens bisher noch nicht versucht worden. Verschiedene ungünstige Umstände erschweren nämlich ausserordentlich die exacte Bestimmung der Magnetisirungszahl des Eisens. Erstens ist dieselbe keine Constante, sondern eine complicirte Function der magnetisirenden Kraft selbst; ferner ist ihr Werth für die verschiedenen Eisensorten sehr verschieden und zwar nicht nur von der chemischen Beschaffenheit, sondern fast mehr noch von der Molecularstructur des Eisens abhängig, so dass sie für ein und dasselbe Eisenindividium und ein und dieselbe Scheidekraft total verschiedene Werthe annehmen kann, wenn man dasselbe einige Zeit vorher der Wirkung stärkerer oder schwächerer magnetisirender Kräfte ausgesetzt hat. (Vergl. Ettingshausen „über die Magnetisirung von Eisenringen", Anzeiger der Wiener Akademie vom 17. Juli 1879.) Dazu kommt noch, dass für das Eisen die Berechnung der Magnetisirungszahl durch den überwiegenden Einfluss der Wirkung der Eisentheilchen auf sich selbst erschwert wird. Freilich haben Weber, Toepler

und Ettingshausen dabei ein mit Magnetismus nahezu gesättigtes Eisenstück zu Grunde gelegt, in welchem Zustande das Eisen sich verhältnissmässig regelmässig verhält. Doch weichen auch die Angaben bezüglich des magnetischen Moments eines Milligramms gesättigten Eisens nicht unerheblich von einander ab.

Weber findet dafür aus seinen Versuchen in den bekannten Gauss'ischen Einheiten die Zahl 2325. (Elektro-dynamische Massbestimmungen Seite 573.) Stefan dagegen findet in seiner Abhandlung „Theorie der magnetischen Kräfte", Sitzungsb. der Wiener Akademie Band 64, Seite 206, den Werth 1810, während Wiedemann aus den Weber'schen Versuchen den Werth 1808 ableitet. (Vergl. dessen Lehre von den Wirkungen des galvanischen Stromes in die Ferne, 1. Abtheilung, 2. Auflage, Seite 405.) Von den Werthen von β, welche Waltenhofen Poggend. Ann. Band 137, Seite 529, zusammenstellt, liefert der kleinste für das magnetische Moment eines Milligramms gesättigten Eisens die Zahl 1872, der grösste die Zahl 2538, der Werth von β den Waltenhofen eben dort auf Seite 523 citirt, liefert sogar den Werth 2616. Zudem ist keiner dieser Werthe direct bestimmt, sondern alle sind aus mehr oder weniger hypothetischen Formeln hergeleitet sind, und die Formel, nach welcher Weber, Toepler und Ettingshausen die Abweichung ihrer Eisenstücke vom vollkommen gesättigten Zustande berechnen, ist erst recht hypothetisch; desshalb schien es mir wahrscheinlich, dass sich, weil beim Wismuth die eben angeführten ungünstigen Umstände grösstentheils entfallen, die Diamagnetisirungszahl des Wismuth, trotz ihrer ausserordentlichen Kleinheit mit ungleich grösserer Schärfe müsse bestimmen lassen, als selbst das Moment des gesättigten Eisens bisher bekannt ist. Sollte diese Vermuthung gerechtfertigt sein, so müsste es selbstverständlich höchst unvortheilhaft erscheinen, den Diamagnetismus des Wismuth mit dem Magnetismus des Eisens zu vergleichen und dann erst indirect aus irgend welchen an anderen Eisenstücken ausgeführten absoluten Messungen, vielleicht sogar unter Beiziehung von Formeln, die nur angenähert richtig sind, die Diamagnetisirungszahl des Wismuths zu berechnen. Die Möglichkeit der directen absoluten Bestimmung der Diamagnetisirungszahl des Wismuths schien mir am sichersten daraus hervorzugehen, dass die bereits Eingangs citirte mit

ausserordentlicher Sorgfalt durchgeführte Experimentaluntersuchung von Toepler und Ettingshausen alle zu dieser Bestimmung nothwendigen Angaben bis auf einige wenige enthält, und dass eine blosse Wiederholung dieser Versuche oder vielleicht selbst eine blosse directe Bestimmung des magnetischen Moments, welches dieses Eisenstäbchen gerade unter diesen Umständen annimmt, schon eine independente Bestimmung der Diamagnetisirungszahl liefern würde. Prof. Ettingshausen entschloss sich auch sofort, sowohl nach dieser als auch nach einer auf dem von Weber Poggend. Ann. Band 73, Seite 241. beschriebenen Verfahren, beruhenden Methode derartige absolute Bestimmungen auszuführen. Es sind jedoch diese Methoden keineswegs die einzigen, nach welchen die Diamagnetisirungszahl bestimmt werden kann.

Eine andere Methode der directen Bestimmung der Diamagnetisirungszahl, welche eine ebenso grosse, vielleicht noch grössere Genauigkeit zulassen dürfte, wäre die der Messung der Kraft, welche auf diamagnetische Körper im nicht homogenen magnetischen Felde ausgeübt wird. Da also diese Methode für die Praxis von grosser Wichtigkeit zu sein scheint und auch von theoretischem Interesse sein dürfte, indem sie meines Wissens das erste Beispiel einer Anwendung der allgemeinen Theorie des Diamagnetismus auf einen speciellen für die experimentelle Beobachtung geeigneten Fall liefert, so will ich an dieser Stelle die ziemlich complicirte Theorie derselben entwickeln. Früher jedoch will ich die allgemeinen für diamagnetische Medien geltenden Gleichungen in eine Form bringen, welche für den erwähnten Zweck am geeignetsten zu sein scheint.

Die Theorie der diamagnetischen Influenz fällt fast vollständig zusammen mit der der magnetischen und dielektrischen; nur dass die Diamagnetisirungszahl negativ ist, während die entsprechende Zahl für die Magnetisirung und Dielektrisirung positiv ist. Man könnte daher wohl glauben, dass sie zu gar keinen besonderen Betrachtungen Veranlassung geben könnte. Es ist auch weniger diese Abnormität im Zeichen der Constante, welche die Theorie der Diamagnetisirung in mathematischer Beziehung charakterisirt, als vielmehr die ausserordentliche Kleinheit der Diamagnetisirungsconstante. Letztere bewirkt nämlich,

dass die Wechselwirkung der Theilchen des diamagnetischen Körpers vernachlässigt werden kann, und dass das auf die Volumeneinheit bezogene magnetische Moment des diamagnetischen Körpers an jeder Stelle und nach jeder Richtung gleich ist der Intensität der von aussen auf den Körper wirkenden magnetisirenden Kraft an jener Stelle und in jener Richtung multiplicirt mit der bereits oben besprochenen Diamagnetisirungszahl k. Das Product ist mit negativen Zeichen zu nehmen, wenn man ein magnetisches Moment als positiv bezeichnet, sobald die Coordinate des nordmagnetischen Fluidums grösser ist als die des südmagnetischen. Bezeichnen daher α, β und γ die nach den Coordinatenaxen geschätzten auf die Volumeneinheit bezogenen magnetischen Momente an irgend einer Stelle des diamagnetischen Körpers, ferner X, Y, Z die Componenten der äussern magnetisirenden Kraft auf die Einheit des magnetischen Fluidums, so ist:

$$\alpha = -kX, \beta = -kY, \gamma = -kZ. \tag{1}$$

Das magnetische Moment des Volumelementes $dx\,dy\,dz$ bezüglich der X-Axe kann man sich dadurch entstanden denken, dass die beiden Endflächen des Volumelementes, welche senkrecht auf der X-Axe stehen, mit den Magnetismen $+\alpha dy dz$ und $-\alpha dy\,dz$ bedeckt sind. Die Endflächen des nächstfolgenden Volumelementes, welches sich von dem vorhergehenden dadurch unterscheidet, dass $x + dx$ an die Stelle von x tritt, sind dann mit den Magnetismen

$$+\left(\alpha + \frac{d\alpha}{dx}\,dx\right) dy\,dz \text{ und } -\left(\alpha + \frac{d\alpha}{dx}\,dx\right) dy\,dz$$

bedeckt. Es bleibt daher auf der Trennungsfläche beider Volumelemente der freie Magnetismus $-\frac{d\alpha}{dx}\,dx\,dy\,dz$ und man kann, wenn man unendlich Kleines höherer Ordnung vernachlässigt, bezüglich der Fernwirkung desselben annehmen, er sei gleichförmig im ganzen ersten Volumelemente verbreitet. Dehnt man dieselben Betrachtungen auf die beiden anderen Coordinatenaxen aus, so erhält man für den gesammten freien Magnetismus im Volumelemente $dx\,dy\,dz$ den hinlänglich bekannten Werth:

$$-\left(\frac{d\alpha}{dx} + \frac{d\beta}{dy} + \frac{d\gamma}{dz}\right) dx\,dy\,dz. \tag{2}$$

Genau denselben Werth würde man auch für die Wärmemenge erhalten, welche sich in der Zeiteinheit im Volumelemente $dx\,dy\,dz$ ansammelt, wenn α, β, γ die nach den Coordinatenaxen geschätzten Componenten des Wärmestromes wären. Substituirt man in den Ausdruck (2) die Werthe (1) und nimmt an, dass k constant ist, und dass die äusseren Kräfte eine Potentialfunction φ haben, für welche

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{d^2\varphi}{dy^2} + \frac{d^2\varphi}{dz^2} = 0$$

ist, so findet man, dass im Innern des diamagnetischen Körpers nirgends freier Magnetismus auftritt, was übrigens auch schon daraus folgt, dass auch gemäss der allgemeineren Poisson'schen Magnetisirungstheorie bei constanter Magnetisirungszahl im Innern des magnetischen Körpers nirgends freier Magnetismus auftreten kann.

Wir wollen ferner mit N_i diejenige Componente der äusseren magnetisirenden Kräfte an irgend einer Stelle der Oberfläche des diamagnetischen Körpers bezeichnen, welche in der Richtung der daselbst nach innen zur Oberfläche errichteten Normalen wirkt, so ist $-kN_i$ das magnetische Moment des Volumelements, welches daselbst unmittelbar der Oberfläche anliegt. Wir können uns dasselbe als einen Cylinder denken, dessen Basis das Oberflächenelement do und dessen Höhe etwa dn sei. Das magnetitische Moment dieses Cylinders in der Richtung der nach innen gerichteten Normalen ist dann $-kN_i\,do\,dn$ und man kann sich dasselbe dadurch erzeugt denken, dass auf dem Oberflächenelemente do die Quantität $kN_i\,do$, auf der Gegenfläche die entgegengesetzte Quantität magnetischen Fluidums vorhanden ist. Da wir bereits wissen, dass der in das Innere fallende Magnetismus durch die entgegengesetzten Magnetismen der benachbarten Volumelemente neutralisirt wird, so bleibt bloss auf jedem Oberflächenelemente der freie Magnetismus $kN_i\,do$ übrig, auf den in der Richtung der Coordinatenaxen die Kräfte

$$kN_i\,X\,do.\,kN_i\,Y\,do.\,kN_i\,Z\,do \tag{3}$$

wirken. Integrirt man diese Ausdrücke über die ganze Oberfläche, so erhält man die Kräfte, welche auf den diamagnetischen Körper in der Richtung der Coordinatenaxen wirken; sucht man

die Momente der 3 auf ein Oberflächenelement wirkenden Kräfte und integrirt wieder über die ganze Oberfläche, so erhält man die Momente, welche auf den diamagnetischen Körper wirken. Die Kräfte, welche auf diamagnetische Körper wirken, wurden schon von van Rees und Thomson einer speciellen Untersuchung unterzogen. (Ersterer Pogg. Ann. XC, 434, letzterer Cambridge and Dublin math. journal vol. II 1847, pag. 230, phil. mag. [3] vol. XXXVII, p. 241, 1851, [4] vol. IX, p. 246 Pogg. Ann. Band LXXXII, p. 245, report of the british association for the advancement of science held in august 1848, London 1849, p. 8. Dieselben hatten aber hauptsächlich nur das Ziel vor Augen, zu zeigen, dass kleine magnetische oder diamagnetische Körper nach der Richtung der stärksten Kraftzunahme respective Abnahme getrieben werden und gelangten nicht zu den hier entwickelten Formeln.

Die bisher entwickelten Ausdrücke lassen noch eine Umformung zu, zu welcher wir jetzt übergehen wollen und welche eine Formel liefert, die gerade für unsere Zwecke ganz besonders bequem ist. Um diese Formel zu erhalten, müssen wir die sämmtlichen Magnetismen der Betrachtung unterziehen, welche an der Oberfläche eines Volumelements $do = dx\,dy\,dz$ eines diamagnetischen Körpers vermöge der magnetischen Momente des Volumelements aufgehäuft sind und dann die äusseren Kräfte suchen, welche auf alle diese Magnetismen wirken. Die 3 nach den Coordinatenaxen geschätzten magnetischen Momente des Volumelementes sind durch die Formeln (1) gegeben, und wir sahen bereits, dass wir uns an den beiden Endflächen, welche senkrecht auf der x-Axe stehen, die Magnetismen $kXdydz$ und $-kXdydz$ angehäuft denken können, wovon der positive Magnetismus auf der Seite der negativen x-Axe liegt. Die Gesammtkraft, welche die äusseren Kräfte auf diese beiden Magnetismen in der Richtung der Coordinatenaxen ausüben, ist:

$$-kX\frac{dX}{dx}do,\ -kX\frac{dY}{dx}do,\ -kX\frac{dZ}{dx}do,$$

die Drehungmomente derselben Kräfte um die y- und z-Axe sind

$$-kXZdo,\ +kXYdo.$$

Stellt man dieselben Betrachtungen für die vier anderen Endflächen des Volumelementes do auf, so erhält man für die Drehungsmomente, welche dasselbe durch die äusseren Kräfte erfährt, den Werth Null, für die Componenten ξdo, ηdo, ζdo aber, welche darauf in der Richtung der Coordinatenaxen wirken, ergeben sich die Werthe:

$$\xi do = -k\left(X\frac{dX}{dx} + Y\frac{dX}{dy} + Z\frac{dX}{dz}\right) do$$

$$\eta do = -k\left(X\frac{dY}{dx} + Y\frac{dY}{dy} + Z\frac{dY}{dz}\right) do$$

$$\zeta do = -k\left(X\frac{dZ}{dx} + Y\frac{dZ}{dy} + Z\frac{dZ}{dy}\right) do.$$

Wir können auf diese Ausdrücke nun ganz dieselben Betrachtungen anwenden, welche Thomson in der 1. der citirten Abhandlungen auf die Kräfte anwendet, die auf eine kleine Kugel wirken. Wenn die äusseren Kräfte ein Potential haben, so ist:

$$\frac{dX}{dy} = \frac{dY}{dx}, \frac{dX}{dz} = \frac{dZ}{dx}, \frac{dY}{dz} = \frac{dZ}{dy},$$

daher

$$\xi do = -k\left(X\frac{dX}{dx} + Y\frac{dY}{dx} + Z\frac{dZ}{dx}\right) = -\frac{k}{2}\frac{d(R^2)}{dx}$$

$$\eta do = -k\left(X\frac{dX}{dy} + Y\frac{dY}{dy} + Z\frac{dZ}{dy}\right) = -\frac{k}{2}\frac{d(R^2)}{dy}$$

$$\xi do = -k\left(X\frac{dX}{dz} + Y\frac{dY}{dz} + Z\frac{dZ}{dz}\right) = -\frac{k}{2}\frac{d(R^2)}{dz},$$

wobei R die Gesammtintensität der äusseren Kraft ist, welche auf die Einheit des Magnetismus wirken würde, wenn letztere im Volumelemente do concentrirt wäre.

Erfährt nun jedes Volumelement in der Richtung der Coordinatenaxen 3 unendlich kleine Verschiebungen δx, δy, δz, so ist die gesammte dabei geleistete Arbeit:

$$\int (\xi\delta x + \eta\delta y + \zeta\delta z)\, do.$$

Substituiren wir hier die obigen Werthe, so ergibt sich unmittelbar:

$$\int (\xi \delta x + \eta \delta y + \zeta \delta z)\, do = -\frac{k}{2} \delta \int do\, R^2. \qquad (4)$$

Ist der diamagnetische Körper fest, so will ich lieber die drei Verschiebungen, welche er parallel den drei Coordinatenrichtungen erfährt, mit δx, δy, δz, die drei Drehungen aber um die Coordinatenaxen mit $\delta\lambda$, $\delta\mu$, $\delta\nu$ bezeichnen. Ferner wollen wir mit ξ, η, ζ die nach den Coordinatenaxen geschätzten Componenten der Resultirenden aller auf den diamagnetischen Körper wirkenden Kräfte und mit L, M, N die Momente aller dieser Kräfte bezeichnen. Dann tritt an die Stelle von

$$\int (\xi \delta x + \eta \delta y + \zeta \delta z)\, do$$

bekanntlich der Ausdruck

$$\xi \delta x + \eta \delta y + \zeta \delta z + L \delta \lambda + M \delta \mu + N \delta \nu$$

und wir erhalten daher

$$\xi \delta x + \eta \delta y + \zeta \delta z + L \delta \lambda + M \delta \eta + N \delta \nu = -\frac{k}{2} \delta \int R^2 do. \qquad (5)$$

Diese Formel ist gerade bei Berechnung der auf einen diamagnetischen Körper wirkenden Kräfte von sehr grossem Vortheil, da der Werth der Grösse R an einer bestimmten Stelle des Raumes durch die Variation nicht verändert wird, wesshalb man die Variation des Integrales auch in dieser Form schreiben kann:

$$\delta \int R^2 dv = \int R^2 dw - \int R^2 d\omega, \qquad (6)$$

wobei $\int dw$ den Inbegriff der Volumelemente bezeichnet, welche nach, nicht aber vor der virtuellen Verschiebung mit Materie des diamagnetischen Körpers erfüllt waren, $\int d\omega$ aber bezeichnet umgekehrt den Inbegriff der Volumelemente, welche vor, nicht aber nach der virtuellen Verschiebung vom diamagnetischen Körper erfüllt wurden. Es steht dies in vollkommener Übereinstimmung mit dem längst bekannten Satze, dass die Arbeit, welche zur Magnetisirung eines Körpers nothwendig ist, gleich $\frac{k}{2} \int R^2 do$ ist, (vergl. z. B. Maxwell a dynamical theorie of the magnetical field, London philos. transactions vol. 155, part 1, p. 487.

Die daselbst mit μ bezeichnete Constante hat den Werth $4\pi k$). Es kann dieser Satz übrigens unmittelbar in folgender Weise eingesehen werden. Denken wir uns ein Volumelement dv als Cylinder, dessen Axe parallel R ist, dessen Basis die Fläche do hat. Denken wir uns das magnetische Moment dadurch entstanden, dass der Südmagnetismus $-m$ unbeweglich bleibt, der Nordmagnetismus $+m$ aber Anfangs mit dem Südmagnetismus vereinigt war und allmälig mit wachsender magnetisirender Kraft fortrückt. Wenn die magnetisirende Kraft noch nicht ihren Endwerth, sondern erst den Werth R' erreicht hat, betrage die Fortrückung f', beim Endwerthe R sei sie f, die beim Fortrücken geleistete Arbeit ist, dann $\int_0^f mR'df'$. Ferner ist mf' das magnetische Moment des Volumelementes gleich $kR'dv$, daher $mdf' = dvd(kR')$. Für die Magnetisirungsarbeit erhalten wir also den Werth $\int_0^R dvR'd(kR')$ und wenn k constant ist $\frac{kR^2}{2}dv$. Ich will nunmehr zur Anwendung dieser allgemeinen Gleichungen auf diejenigen Probleme schreiten, welche mir für die experimentelle Beobachtung am geeignetsten erscheinen.

2. Wirkung einer cylindrischen Spirale auf einen coaxialen diamagnetischen Cylinder.

Um die obigen Formeln auf diesen Fall anzuwenden, müssen wir zunächst die Kräfte aufsuchen, welche die Spirale auf die in irgend einem Punkte des Raumes concentrirt gedachte Einheit nordmagnetischen Fluidums ausübt. Man erhält diese Kraft durch Integration aus der Kraft, welche ein kreisförmiger Stromleiter ausübt. Die Wirkung eines Kreisstromes aber auf irgend einen Magnetpol ist schon wiederholt berechnet worden. (Vergleiche Wiedemann, Die Lehre von der Wirkung des galvanischen Stromes in der Ferne 2. Auflage 1. Abth., S. 182.) Ich kann daher hier sofort von diesen Formeln Gebrauch machen, und zwar will ich dabei grösstentheils die Bezeichnungen anwenden, welche auch Wiedemann l. c. anwendet. Der Kreisstrom vom Radius b befinde sich in der XY Ebene, senkrecht darauf durch

seinen Mittelpunkt geht die Z-Axe, und zwar scheine der Strom dem auf der Seite der positiven Z-Axe befindlichen Beobachter dem Uhrzeiger entgegengesetzt zu fliessen, der Magnetpol P (Fig. 1), von dem wir voraussetzen, dass er die Einheit nordmagnetischen Fluidums enthalte, habe die Distanz p von der Ebene des Kreisstromes, den Abstand a von der Z-Axe und liege in der XZ-Ebene; i ist die Stromintensität gemessen in elektromagnetischem Masse. Dann wirken in den Richtungen der X und Z-Axe auf den Magnetpol folgende Kräfte:

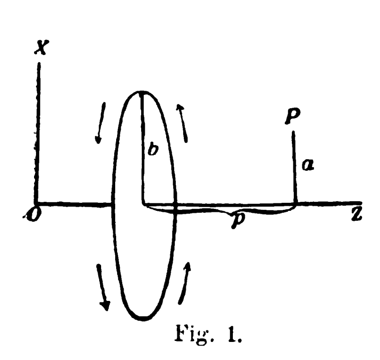


Fig. 1.

$$X = 2\,ibp \int_0^\pi \frac{\cos\varphi d\varphi}{r^3},\ Z = 2\,ib \int_0^\pi \frac{b - a\cos\varphi}{r^3}\,d\varphi,$$

wobei

$$r^2 = a^2 + b^2 + p^2 - 2ab\cos\varphi.$$

Um hieraus die Wirkung einer cylindrischen Spirale zu berechnen, welche N Windungen auf der Längeneinheit enthalte, brauchen wir bloss mit Ndp zu multipliciren und über die ganze Spirale zu integriren. Wir erhalten, wenn wir die Integration nach p zuerst ausführen:

$$X = \varphi(p_2) - \varphi(p_1), \tag{7}$$

wobei

$$\varphi(p) = 2\,Nib \int_0^\pi \cos\varphi d\varphi \int \frac{pdp}{r^3} = -2\,Nib \int_0^\pi \frac{\cos\varphi d\varphi}{r} =$$

$$= -2\pi\,Niab^2 \left[\frac{1}{1}\cdot\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{s^3} + \frac{1.3.5}{1.2.3}\cdot\frac{1.3}{2.4}\frac{a^2b^2}{s^7} + \ldots\right.$$

$$\left.\frac{1.3.5..(4n+1)}{1.2.3..(2n+1)}\,\frac{1.3..(2n+1)}{2.4..(2n+2)}\,\frac{a^{2n}b^{2n}}{s^{4n+3}} + \ldots\right] \tag{8}$$

$$s^2 = a^2 + b^2 + p^2 \tag{9}$$

ist. Es muss noch bemerkt werden, dass sich, weil wir dp positiv setzten, p_1 auf dasjenige Ende der Spirale bezieht, von dem aus gesehen der Strom dem Uhrzeiger entgegen fliesst und welches wir das positive (gegen die positiven z gelegene) bezeichnen wollen. p_2 bezieht sich auf das andere Ende. Die Entfernung p ist mit positivem Zeichen zu versehen, wenn der Magnetpol gegen diejenige Seite zu liegt, gegen welche auch die z-Componente der Kraft positiv gezählt wird (also gegen die positive z-Richtung), das betreffende Ende der Spirale aber gegen diejenige Seite zu, gegen welche die z-Componente negativ gerechnet wird. Sonst ist p mit negativen Zeichen zu versehen. Für die Kraft, welche auf den Magnetpol, der wie immer die Einheit nordmagnetischen Fluidums erhalten soll, in der Richtung der z-Axe wirkt, erhalten wir:

$$Z = \psi(p_2) - \psi(p_1), \tag{10}$$

wobei

$$\psi(p) = 2Nib \int_0^\pi (b - a\cos\varphi)\, d\varphi \int \frac{dp}{r^3} =$$

$$= 2Nibp \int_0^\pi \frac{b - a\cos\varphi}{a^2 + b^2 - 2ab\cos\varphi} \cdot \frac{d\varphi}{r}.$$

Entwickelt man $\frac{1}{r}$ nach Potenzen von $\cos\varphi$, so erhält man zunächst

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{s} + \frac{2ab\cos\varphi}{2s^3} + \frac{1.3}{2.4}\,\frac{4a^2b^2\cos^2\varphi}{s^5} + \ldots, \tag{11}$$

daher

$$\psi(p) = 2Nibp\left[\frac{1}{s}B_0 + \frac{1}{2s^3}B_1 + \frac{1.3}{2.4s^5}B_2 + \ldots \frac{1^{n|2}}{2^{n|2}}\,\frac{B_n}{s^{2n+1}}\right] + \ldots$$

wobei

$$B_n = 2^n a^n b_n \int_0^\pi \frac{\cos^n\varphi(b - a\cos\varphi)\, d\varphi}{a^2 + b^2 - 2ab\cos\varphi},$$

unter $a^{b|c}$ ist das b Factoren enthaltende Product $a(a+c)(a+2c)(a+3c)\ldots[a+(b-1)c]$ zu verstehen. Der Werth dieses bestimmten Integrals wird am schnellsten in folgender Weise gefunden.

Setzen wir $\frac{a}{b}=q$, so ist $q<1$ und man hat

$$B_n=2^n a^n b^{n-1}\int_0^\pi \frac{(1-q\cos\varphi)\cos^n\varphi d\varphi}{1+q^2-2q\cos\varphi}=2^{n-1}a^n b^{n-1}\int_0^\pi \cos^n\varphi d\varphi+a^n b^{n-1}(1-q^2)\int_0^\pi \frac{2^{n-1}\cos^n\varphi d\varphi}{1+q^2-2q\cos\varphi}.$$

Nun ist für ungerade n

$$\int_0^\pi \cos^n\varphi d\varphi=0$$

$$2^{n-1}\cos^n\varphi=\binom{n}{0}\cos n\varphi+\binom{n}{1}\cos(n-2)\varphi+\binom{n}{2}\cos(n-4)\varphi\,..\binom{n}{\frac{n-1}{2}}\cos\varphi$$

dagegen für gerade n

$$\int_0^\pi \cos^n\varphi d\varphi=\frac{1^{\frac{n}{2}|2}}{2^{\frac{n}{2}|2}}\cdot\pi=\frac{1}{2^n}\binom{n}{\frac{n}{2}}\pi$$

$$2^{n-1}\cos^n\varphi=\binom{n}{0}\cos n\varphi+\binom{n}{1}\cos(n-2)\varphi\,..\binom{n}{\frac{n-1}{2}}\cos 2\varphi+\frac{1}{2}\binom{n}{\frac{n}{2}}.$$

Ferner ist

$$\int_0^\pi \frac{\cos n\varphi d\varphi}{1+q^2-2q\cos\varphi}=\frac{\pi q^n}{1-q^2},$$

Vergl. exposition de la théorie des propriétés, des formules, des transformations et des méthodes de l'evaluation des intégrales définies par D. Bierens de Haan p. 276. Substituirt man alle diese Werthe, so ergibt sich für ungerade n

$$B_n = a^n b^{n-1}\pi \left[\binom{n}{0} q^n + \binom{n}{1} q^{n-2} + \binom{n}{2} q^{n-4} \ldots \binom{n}{\frac{n-1}{2}} q\right]$$

und für gerade n

$$B_n = \frac{1}{2}\binom{n}{\frac{n}{2}} a^n b^{n-1}\pi + a^n b^{n-1}\pi \left[\binom{n}{0} q^n + \binom{n}{1} q^{n-2} + \ldots \binom{n}{\frac{n-1}{2}} q^2 + \frac{1}{2}\binom{n}{\frac{n}{2}}\right]$$

oder

$$B_n = \frac{\pi}{b} C_n,$$

wobei

$$C_n = a^{2n} + \binom{n}{1} a^{2n-2} b^2 + \binom{n}{2} a^{2n-4} b^4 \ldots \binom{n}{\frac{n-1}{2}} a^{n+1} b^{n-1}, \binom{n}{\frac{n}{2}} a^n b^n, \tag{12}$$

wobei das erste Schlussglied für ungerade, das zweite für gerade n gilt.

Es ist also

$$\psi(p) = 2\pi Nip \left[\frac{1}{s} + \frac{1}{2}\frac{a^2}{s^3} + \frac{1.3}{2.4}\frac{a^4 + 2a^2 b^2}{s^5} + \ldots \frac{1^{n|2}}{2^{n|2}} C_n + \ldots\right]. \tag{13}$$

Wir wollen jetzt zur Betrachtung eines Wismuthcylinders vom Radius ϱ und der Länge $m+n$ übergehen,

welcher sich an dem als positiv bezeichneten Ende der Spirale coaxial mit derselben befindet und von dem das Stück m in die Spirale hinein — das Stück n aus derselben herausragen soll, siehe Fig. 2, woselbst die gefiederten Pfeile die Stromrichtung, die ungefiederten die der Kraftlinien der vom Strome ausgehenden elektromagnetischen Kräfte angeben. Die Oberflächenstücke des Wismuthcylinders sind mit + oder — bezeichnet, je nachdem sich auf denselben Nord- oder Südmagnetismus angesammelt hat. OZ ist die Richtung der positiven Kraft. Nichts würde uns hindern, mit Hilfe der Formel (3) direct die Gesammtkraft zu suchen, welche den diamagnetischen Cylinder aus der Spirale herauszutreiben sucht; allein es wäre dabei eine Integration über die beiden Endflächen des Cylinders und ausserdem eine über die ganze Mantelfläche erforderlich, was die Rechnung ungemein erschwert. Viel leichter führt uns die Formel (5) zum Ziele. Da wir bloss die Kraft in der Richtung der z-Axe suchen, so genügt es, dem diamagnetisshen Cylinder eine unendlich kleine Verschiebung δz in der Richtung der z-Axe zu ertheilen. Die linke Seite der Gleichung (5) reducirt sich daher auf

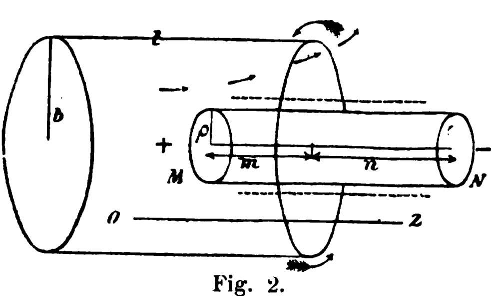


Fig. 2.

$\zeta \delta z$. Die in Formel (6) mit dw bezeichneten Volumelemente liegen daher sämmtlich an der rechten Endfläche N des diamagnetischen Cylinders. Denken wir uns aus dieser kreisförmigen Endfläche einen concentrischen Kreis-Ring vom innern Radius a und der Breite da, also vom Flächeninhalte $2\pi a da$ herausgeschnitten, so kann $dw = 2\pi a da \delta z$ gesetzt werden. Denken wir uns einen genau gleichbeschaffenen Ring aus der entgegengesetzten Endfläche M des Cylinders herausgeschnitten, so ist $d\omega = 2\pi\, a da \delta z$. Die Gleichung (5) reducirt sich daher, nachdem man durch δz dividirt hat, auf

$$\zeta = k \int_0^\rho \pi a da \,(R_m^2 - R_n^2)$$

hiebei bezeichnet R_m die resultirende magnetisirende Kraft der Spirale in einem Punkte der Endfläche M, R_n dieselbe Kraft in einem Punkte der Endfläche N, beide in der Distanz a von der Axe. Um bequemer nach a integriren zu können, empfiehlt es sich, die negativen Potenzen von s nach Potenzen von a^2 zu entwickeln, wodurch sich ergibt:

$$\frac{1}{s} = \frac{1}{g} - \frac{1}{2}\frac{a^2}{g^3} + \frac{1.3}{2.4}\frac{a^4}{g^5} - \dots$$

$$\frac{1}{s^3} = \frac{1}{g^3} - \frac{3a^2}{2g^5} + \frac{3.5}{2.4}\frac{a^4}{g^7}) - \dots \text{etc.},$$

wobei

$$g^2 = b^2 + p^2$$

ist. Es wird also

$$\psi(p) = 2\pi Nip\left[\frac{1}{g} + \frac{3a^2b^2}{4g^5} - \frac{15a^4b^2}{16g^7} + \frac{35(2a^6b^2+3a^4b^4)}{64g^9} + \dots\right]$$

$$\varphi(p) = -\pi Niab^2\left[\frac{1}{g^3} - \frac{3a^2}{2g^5} + \frac{15(a^4+a^2b^2)}{8g^7} - \dots\right].$$

Setzen wir diese Werthe ein, so erhalten wir

$$Z = -2\pi Ni\left[\frac{p_1}{g_1} - \frac{p_2}{g_2} + \frac{3a^2b^2}{4}\left(\frac{p_1}{g_1^5} - \frac{p_2}{g_2^5}\right) - \frac{15a^4b^2}{16}\left(\frac{p_1}{g_1^7} - \frac{p_2}{g_2^7}\right) + \right.$$
$$\left. + \frac{35(2a^6b^2+3a^4b^4)}{64}\left(\frac{p_1}{g_1^9} - \frac{p_2}{g_2^9}\right)\dots\right] \qquad (13a)$$

$$X = \pi Niab^2\left[\frac{1}{g_1^3} - \frac{1}{g_2^3} - \frac{3a^2}{2}\left(\frac{1}{g_1^5} - \frac{1}{g_2^5}\right) + \right.$$
$$\left. + \frac{15(a^4+a^2b^2)}{8}\left(\frac{1}{g_1^7} - \frac{1}{g_2^7}\right)\dots\right].$$

Man sieht hieraus, dass Z und um so mehr R in demselben auf der x-Axe senkrechten Querschnitte von der Mitte gegen die Wand der Spirale zunimmt. Setzen wir daher

$$f(p_1, p_2) = k\int_0^\rho \pi a da R^2 = k\int_0^\rho \pi a da\,(X^2 + Z^2), \qquad (15)$$

so erhalten wir nach Substitution der eben gefundenen Werthe für X und Z

$$f(p_1,p_2)=2\pi^3 kN^2 i^2\rho^2\left\{\frac{p_1^2}{g_1^2}+\frac{p_2^2}{g_2^2}-\frac{2p_1p_2}{g_1g_2}+\frac{3\rho^2b^2}{4}\left(\frac{p_1^2}{g_1^6}+\frac{p_2^2}{g_2^6}-\frac{p_1p_2}{g_1g_2^5}-\frac{p_1p_2}{g_1^5g_2}\right)-\frac{5\rho^4b^2}{8}\left(\frac{p_1^2}{g_1^8}+\frac{p_2^2}{g_2^8}-\frac{p_1p_2}{g_1g_2^7}-\frac{p_1p_2}{g_1^7g_2}\right)+\right.$$

$$+\frac{3\rho^4b^4}{16}\left(\frac{p_1^2}{g_1^{10}}+\frac{p_2^2}{g_2^{10}}-\frac{2p_1p_2}{g_1^5g_2^5}\right)+\frac{35(\rho^6b^2+2\rho^4b^4)}{64}\left(\frac{p_1^2}{g_1^{10}}+\frac{p_2^2}{g_2^{10}}-\frac{p_1p_2}{g_1g_2^9}-\frac{p_1p_2}{g_1^9g_2}\right)+ \tag{16}$$

$$+\frac{\rho^2b^4}{8}\left(\frac{1}{g_1^6}+\frac{1}{g_2^6}-\frac{2}{g_1^3g_2^3}\right)-\frac{\rho^4b^4}{4}\left(\frac{1}{g_1^8}+\frac{1}{g_2^8}-\frac{1}{g_1^3g_2^5}-\frac{1}{g_1^5g_2^3}\right)+\frac{5(3\rho^6b^4+4\rho^4b^6)}{64}\left(\frac{1}{g_1^{10}}+\frac{1}{g_2^{10}}-\frac{1}{g_1^3g_2^7}-\frac{1}{g_1^7g_2^3}\right)+$$

$$\left.+\frac{9\rho^6b^4}{64}\left(\frac{1}{g_1^{10}}+\frac{1}{g_2^{10}}-\frac{2}{g_1^5g_2^5}\right)+\ldots\right\}$$

Dieser Ausdruck enthält noch alle Glieder, die bezüglich ρ und b von einer kleinern als der 12. Dimension sind: er enthält auch alle, die bezüglich ρ von einer kleineren als der 6. Dimension sind, aber nur einige von der 6. Dimension. Man sieht sofort, dass man $\int_0^\rho \pi a da R_m^2$ erhält wenn man in diesem Ausdrucke $p_1=-m, p_2=l-m$ setzt, dagegen $\int_0^\rho \pi a da R_n^2$, wenn man $p_1=+n, p_2=l+n$ setzt. Nach Gleichung (14) ist also

$$\xi=f(-m,l-m)-f(n,l+n), \tag{17}$$

welcher Ausdruck sofort hingeschrieben werden kann, da die Function f durch die Gleichung (16) definirt ist. Für die Praxis dürfte jedoch dieser Ausdruck noch einer erheblichen Vereinfachung fähig sein. Sei

zunächst $m=n$ und betrachten wir zuvörderst nur die Glieder von der niedrigsten Ordnung, d. h. nehmen wir an, es sei die Spirale so lang, dass $l=\infty$ gesetzt werden kann, und das Wismuthstäbchen so dünn, dass nur die niedrigsten Glieder bezüglich ρ beibehalten zu werden brauchen. Dann erhalten wir für ξ den Werth

$$\xi_1 = \frac{8\pi^3 k N^2 i^2 \rho^2 m}{\sqrt{b^2+m^2}} = \frac{4\pi^2 k N^2 i^2 v}{\sqrt{b^2+m^2}} \quad . \tag{18}$$

Hiebei ist $v=\pi\rho^2 2m$. Kann der cylindrische Stab nicht als unendlich dünn vorausgesetzt werden, so ist hiezu noch folgendes Correctionsglied zu addiren:

$$\xi_2 = \xi_1 \left[\frac{3\rho^2 b^2}{8(b^2+m^2)^2} - \frac{5\rho^4 b^2}{16(b^2+m^2)^3} + \right.$$
$$\left. + \frac{35(2\rho^4 b^4 + \rho^6 b^2)}{128(b^2+m^2)^4} \cdots \right], \tag{19}$$

von dem bezüglich der Genauigkeit das von der Formel (10) Gesagte gilt, d. h. die Glieder von der Ordnung $\xi_1 \frac{\rho^6 b^4}{(b^2+m^2)^5}$ und aufwärts sind vernachlässigt. Kann ausserdem auch die Länge der Spirale nicht als unendlich gross betrachtet werden, so kommt hiezu, wenn man die Glieder von der Ordnung $\xi_1 \frac{b^6}{l^6}$ und $\xi_1 \frac{\rho^2 b^6}{l^4 (b^2+m^2)^2}$ vernachlässigt, noch das Correctionsglied

$$\xi_3 = \xi_1 \left[-\frac{b^2(l^2+m^2)}{2(l^2-m^2)^2} - \frac{l b^2 \sqrt{b^2+m^2}}{(l^2+m^2+b^2)^2 - 4l^2 m^2} + \right.$$
$$\left. + \frac{3b^4(l^4+6l^2m^2+m^4)}{8(l^2-m^2)^4} - \frac{3\rho^2 b^4 (l^2+m^2)}{16(l^2-m^2)^2(b^2+m^2)^2}\right]. \tag{20}$$

Wenn m und n nicht einander gleich sind, so werden die Formeln zwar etwas complicirter, doch lässt sich auch in diesem Falle die Formel (16) noch erheblich vereinfachen, erstens wenn die Länge der Spirale sehr gross, und zweitens wenn m und n nicht sehr viel verschieden sind; doch will ich mich hierauf nicht weiter einlassen, weil es von den Dimensionen der angewandten Apparate

abhängen wird, in diesen Fällen die passendsten Vereinfachungen zu finden. Ich bemerke hier nur noch, dass es gar keine Schwierigkeit hat, die Formeln zu entwickeln, welche für den Fall gelten, dass der Wismuthstab kein Kreiscylinder, sondern ein Parallelepiped, oder irgend ein anderer der Spirale coaxialer Cylinder ist. Wenn dq ein Element der Endfläche ist, so wird es immer nur auf Berechnung der Integrale $\int a^{2n}\,dq$ über die ganze Endfläche ankommen, die z. B. für rechteckige Endfläche sofort berechnet werden können.

Um mit Hilfe dieser Formeln die Diamagnetisirungszahl k experimentell zu bestimmen, hätte man selbstverständlich folgendermassen zu verfahren: man bestimmt ξ experimentell in absolutem Masse; alle anderen in dem Ausdrucke, den wir für ξ gefunden haben, vorkommenden Grössen kann man ebenfalls messen und daher die einzige unbekannte k bestimmen.

3. Abstossung, welche eine Kugel an der Grenze einer cylindrischen Spirale erfährt.

Nach Aufstellung der obigen Formel ist es nicht schwer, auch die Abstossung zu berechnen, welche irgendwie anders gestaltete Körper erfahren; man braucht nur dem Körper eine virtuelle Verschiebung δz in der Richtung der z-Axe zu ertheilen, den Raum aufzusuchen, welchen der Körper nach, nicht aber vor der Verschiebung erfüllte, sowie den, welchen er vor, nicht aber nach der Verschiebung erfüllte, und das Integral $R^2 dv$ über den ersteren erstreckt mit $\int R^2 dw$ über den letzteren mit $\int R^2 d\omega$ zu bezeichnen. Man hat dann allgemein

$$\xi = \frac{-k}{2}\left(\int R^2 \frac{dw}{\delta z} - \int R^2 \frac{d\omega}{\delta z}\right) \tag{21}$$

der allgemeine Ausdruck für R^2 ist hiebei

$$R^2 = F(p_1, p_2, a) = 4\pi^2 N^2 i^2 \left\{ \frac{p_1^2}{g_1^2} + \frac{p_2^2}{g_2^2} - \frac{2p_1 p_2}{g_1 g_2} + \right.$$

$$+ \frac{3a^2b^2}{2}\left(\frac{p_1^2}{g_1^6} + \frac{p_2^2}{g_2^6} - \frac{p_1 p_2}{g_1^5 g_2} - \frac{p_1 p_2}{g_1 g_2^5}\right) -$$

$$-\frac{15a^4b^2}{8}\left(\frac{p_1^2}{g_1^8}+\frac{p_2^2}{g_2^8}-\frac{p_1p_2}{g_1^7g_2}-\frac{p_1p_2}{g_1g_2^7}\right)+$$

$$+\frac{9a^4b^4}{16}\left(\frac{p_1^2}{g_1^{10}}+\frac{p_2^2}{g_2^{10}}-\frac{2p_1p_2}{g_1^5g_2^5}\right)+$$

$$+\frac{35(2a^6b^2+3a^4b^4)}{32}\left(\frac{p_1^2}{g_1^{10}}+\frac{p_2^2}{g_2^{10}}-\frac{p_1p_2}{g_1^9g_2}-\frac{p_1p_2}{g_1g_2^9}\right)+ \qquad (22)$$

$$+\frac{a^2b^4}{4}\left(\frac{1}{g_1^6}+\frac{1}{g_2^6}-\frac{2}{g_1^3g_2^3}\right)-\frac{3a^4b^4}{4}\left(\frac{1}{g_1^8}+\frac{1}{g_2^8}-\frac{1}{g_2^3g_2^5}-\frac{1}{g_1^5g_2^3}\right)+$$

$$+\frac{15(a^4+a^2b^2)}{16}\left(\frac{1}{g_1^{10}}+\frac{1}{g_2^{10}}-\frac{1}{g_1^3g_2^7}-\frac{1}{g_1^7g_2^3}\right)+$$

$$+\frac{9a^6b^4}{16}\left(\frac{1}{g_2^{10}}+\frac{1}{g_2^{10}}-\frac{2}{g_1^5g_2^5}\right)+\ldots\Big\}$$

und es ist $g_1^2=b^2+p_1^2, g_2^2=b^2+p_2^2$.

Um nur noch ein Beispiel zu geben, wollen wir eine Kugel vom Radius ρ betrachten, deren Centrum in der Axe der Spirale liegen und von der als positiv bezeichneten Endfläche derselben den Abstand σ, von der anderen den Abstand $l+\sigma$ haben soll. Zeichnen wir den Radius der Kugel, welcher der positiven z-Axe parallel ist und zwei Parallelkreise der Kugel, welche von diesem Radius um die Winkel ϑ und $\vartheta+d\vartheta$ abstehen, so liegt zwischen diesen Parallelkreisen ein Ring vom Flächeninhalte $2\pi\rho^2 \sin\vartheta d\vartheta$, welcher bei der virtuellen Verschiebung der Kugel den Raum $2\pi\rho^2\cos\vartheta \sin\vartheta d\vartheta\delta z$ durcheilt. Wir haben also

$$\frac{dw}{\delta z}=2\pi\rho^2\cos\vartheta\sin\vartheta d\vartheta;$$

ferner haben wir im Ausdrucke für R^2 zu setzen

$$a=\rho\sin\vartheta,\ p_1=\sigma+\rho\cos\vartheta,\ p_2=l+\sigma+\rho\cos\vartheta$$

und wir erhalten:

$$\xi=-k\pi\rho^2\int_0^\pi F(\sigma+\rho\cos\vartheta, l+\sigma+\rho\cos\vartheta, \rho\sin\vartheta).\cos\vartheta\sin\vartheta d\vartheta. \quad (23)$$

Da wir von Null bis π integrirt haben, so sind hier alle sowohl mit $d\omega$ als auch mit dw bezeichneten Volumelemente schon einbegriffen. Für $\sigma = o$ lassen sich alle Glieder der Function F durch gewöhnliche Functionen integriren; sonst muss man zu elliptischen Functionen greifen oder für jedes Glied nochmals eine passende Reihenentwicklung suchen, was nicht schwer ist, wenn die Spirale lang und der Radius der Kugel klein ist.

Übrigens ist es für diesen Fall vortheilhafter, sich der Reihen (8) und (13) zu bedienen, welche liefern

$$R^2 = F(p_1 p_2 a) = 4\pi^2 N^2 i^2 \left\{ \frac{p_1^2}{s_1^2} + \frac{p_2^2}{s_2^2} - \frac{2 p_1 p_2}{s_1 s_2} + \right.$$

$$+ a^2 \left(\frac{p_1^2}{s_1^4} + \frac{p_2^2}{s_2^4} - \frac{p_1 p_2}{s_1 s_2^3} - \frac{p_1 p_2}{s_1^3 s_2} \right) +$$

$$+ \frac{3(a^4 + 2a^2 b^2)}{4} \left(\frac{p_1^2}{s_1^6} + \frac{p_2^2}{s_2^6} - \frac{p_1 p_2}{s_1 s_2^5} - \frac{p_1 p_2}{s_1^5 s_2} \right) +$$

$$+ \frac{a^4}{4} \left(\frac{p_1^2}{s_1^6} + \frac{p_2^2}{s_2^6} - \frac{2 p_1 p_2}{s_1^3 s_2^3} \right) +$$

$$+ \frac{5(a^6 + 3a^4 b^4)}{8} \left(\frac{p_1^2}{s_1^8} + \frac{p_2^2}{s_2^8} - \frac{p_1 p_2}{s_1 s_2^6} - \frac{p_1 p_2}{s_1^7 s_2} \right) +$$

$$+ \frac{3(a^6 + 2a^4 b^2}{8} \left(\frac{p_1^2}{s_1^8} + \frac{p_2^2}{s_2^8} - \frac{p_1 p_2}{s_1^3 s_2^5} - \frac{p_1 p_2}{s_1^5 s_2^3} \right) -$$

$$- \frac{35}{32} \frac{(2a^6 b^2 + 3a^4 b^4) p_1 p_2}{s_1^9 s_2} - \frac{315}{64} \frac{a^6 b^4 p_1 p_2}{s_1^{11} s_2} - \frac{1155 a^6 b^6 p_1 p_2}{128 s_1^{13} s_2}$$

$$+ \frac{a^2 b^4}{4} \left(\frac{1}{s_1^6} + \frac{1}{s_2^6} - \frac{2}{s_1^3 s_2^3} \right) +$$

Hier sind in den letzten beiden Zeilen nur diejenigen Glieder beibehalten, welche später nicht ausfallen. Für die Kugel ist

$$a = \rho \sin \vartheta, \; p_1 = \sigma + \rho \cos \vartheta, \; p_2 = l + \sigma + \rho \cos \vartheta$$

$$s_1^2 = b^2 + \sigma^2 + \rho^2 + 2\sigma\rho \cos \vartheta$$

$$s_2^2 = (l + \sigma)^2 + b^2 + \rho^2 + 2(l + \sigma) \cos \vartheta.$$

Die in der Formel (23) angedeuteten Integrationen lassen sich jetzt durchweg durch gewöhnliche Functionen durchführen. Wir wollen hier nur den Fall betrachten, wo $\sigma =$ Null ist, und Glieder, welche bezüglich des grössten von der Ordnung $\frac{\rho^8}{b^8}$, $\frac{\rho^6}{b^4 l^2}$, $\frac{\rho^4}{l^4}$, $\frac{b^2\rho^2}{l^4}$, $\frac{b^6}{l^6}$ sind, vernachlässigen. Alle Glieder der Formel (24), welche nur gerade Potenzen von $\cos\vartheta$ enthalten, liefern Verschwindendes in die Formel (23). Setzen wir daher $k^2 = l^2 + b^2 + \rho^2$ und behalten in den Ausdrücken $\frac{p_2}{s_2}$ und $\frac{p_3}{s_2^3}$ nur die geraden Potenzen von $\cos\vartheta$ bei, so ergibt sich

$$\frac{p_2}{s_2} = \frac{l+\rho\cos\vartheta}{k}\left[1+\frac{2l\cos\vartheta}{k^2}\right]^{-\frac{1}{2}} = \frac{l}{k} - \frac{l\rho^2\cos^2\vartheta}{k^3} + \frac{3l^3\rho^2\cos^2\vartheta}{k^5},\quad \frac{p_2}{s_2^3} = \frac{l}{k^3}.$$

Im Ausdrucke $\frac{p_2^2}{s_2^2}$ sind nur die ungeraden Potenzen von $\cos\vartheta$ beizubehalten, daher wird

$$\frac{p_2^2}{s_2^2} = \left[1+\frac{b^2+\rho^2\sin^2\vartheta}{(l+\rho\cos\vartheta)^2}\right]^{-1} = \frac{2b^2\rho\cos\vartheta}{l^3} + \frac{2\rho^3\sin^2\vartheta\cos\vartheta}{l^3} - \frac{4b^4\rho\cos\vartheta}{l^5}.$$

Setzen wir den oben für R^2 gefundenen Ausdruck in die Gleichung (23) ein und behalten nur die Glieder, die später nicht ausfallen, so erhalten wir zunächst, wenn wir $\cos\vartheta = x$ setzen

$$\xi = 8\pi^3 k N^2 i^2 \rho^2 \int_0^1 x\,dx \left\{\frac{2p_1p_2}{s_1s_2} - \frac{p_2^2}{s_2^2} + \frac{a^2p_1p_2}{s_1s_2^3} + \frac{a^2p_1p_2}{s_1^5 s_2}\left(1+\frac{3b^2}{2s^2}\right) + \frac{a^4p_1p_2}{s_1^5s_2}\left(\frac{3}{4}+\frac{15b^2}{8s_1^2}+\frac{105b^4}{32s_1^4}\right) + \frac{a^6p_1p_2}{s_1^7s_2}\left(\frac{5}{8}+\frac{35b^2}{16s_1^2}+\frac{315b^4}{64s^4}+\frac{1155b^6}{128s^6}\right)\right\}$$

und indem wir jetzt jedes Glied integriren, folgt:

$$\xi = 8\pi^3 k N^2 i^2 \rho^3 \left\{ \frac{2l}{3sk} - \frac{2l\rho^2}{5sk^3} + \frac{6l^3\rho^2}{5sk^5} - \frac{2b^2}{3l^3} - \frac{4\rho^3}{15l^3} + \frac{4b^4}{3l^5} + \right.$$

$$+ \frac{2\rho^2 l}{15sk^3} + \left(1 + \frac{3b^2}{2s^2}\right)\frac{\rho^2}{s^3}\left(\frac{2l}{15k} - \frac{2l\rho^2}{35k^3} + \frac{6l^3\rho^2}{35k^5}\right) +$$

$$+ \left(\frac{3}{4} + \frac{15b^2}{8s^2} + \frac{105b^4}{32s^4}\right)\frac{\rho^4 l}{s^5 k}\frac{6}{35} +$$

$$\left. + \frac{16}{315}\left(\frac{5}{8} + \frac{35b^2}{16s^2} + \frac{315b^4}{64s^4} + \frac{1155b^6}{128s^6}\right)\frac{\rho^6 l}{s^7 k} \right\}.$$

Dabei ist $s^2 = b^2 + \rho^2, k^2 = l^2 + b^2 + \rho^2$. Mehrere Glieder von der Ordnung der Vernachlässigten, welche hier noch beibehalten sind, könnten leicht ebenfalls weggelassen werden.

Wenn die Spirale sehr lang ist, und wenn, wie dies im letzten Beispiele der Fall war, sämmtliche Dimensionen des diamagnetischen Körpers und dessen Entfernung von einer Endfläche der Spirale sehr klein sind, so ist übrigens die Abstossung, welche er erfährt, in erster Annäherung immer gleich $4\frac{\pi^2 k N^2 i^2 v}{b}$ wobei v das Volumen des Körpers, b der Radius der Spirale ist. In diesem Falle könnte noch eine andere Art der Reihenentwicklung angewendet werden. Es könnten nämlich, sogleich nachdem die Integration nach p ausgeführt ist, in den Formeln (7) und (10) nur die Functionen $\varphi(p_2)$ und $\psi(p_2)$ nach fallenden Potenzen von l, die Functionen $\varphi(p_1)$ und $\psi(p_1)$ dagegen nach fallenden Potenzen von b, wobei a und p_1 als klein von derselben Ordnung vorauszusetzen wären, entwickelt werden. Es hätte dies den Vortheil, dass man die Glieder gleich Anfangs in besserer Anordnung erhielte.

4. Drehungsmoment, welches eine Spirale auf einen cylindrischen diamagnetischen Stab um eine verticale Axe ausübt.

Wir denken uns einen cylindrischen Stab aus einer diamagnetischen Substanz. Die Axe des Cylinders sei horizontal und er sei um eine vertikale durch seine Mitte gehende Gerade drehbar

λ sei die Länge, ρ der Radius des Cylinders. Der Mittelpunkt des Cylinders liege auch in der Axe der Spirale, habe von den Endflächen derselben die Abstände m und $l+m$ (das Zeichen der

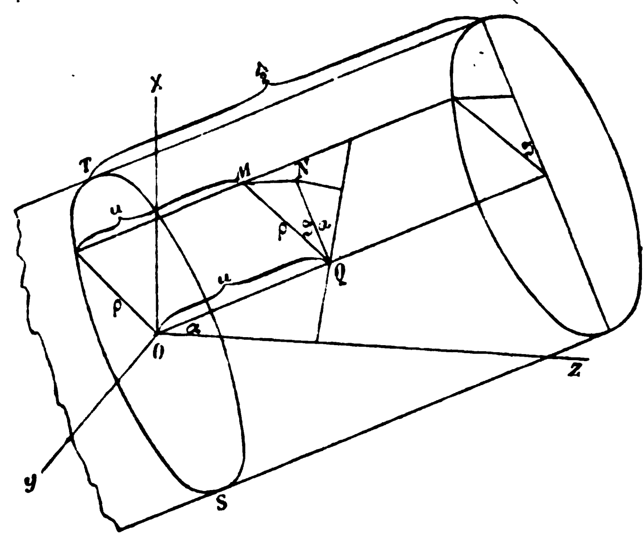


Fig. 3.

Abstände denken wir uns ganz wie früher bestimmt) und werde als Coordinatenanfangspunkt gewählt. Die z-Axe habe bezüglich der Spirale dieselbe Lage wie früher, die x-Axe sei horizontal (obwohl sie in der Figur vertical gezeichnet ist), die y-Axe sei vertical. Die Axe des Cylinders sei um den Winkel α gegen die z-Axe geneigt. Für irgend einen Punkt M der Cylinderoberfläche sei der Abstand von der durch den Cylindermittelpunkt zur Cylinderaxe senkrecht gelegten Ebene u, der Winkel der auf der Cylinderaxe senkrechten MQ mit der xz-Ebene sei ϑ, MN sei die von M auf die xz-Ebene gefällte Senkrechte. Dann sind die Coordinaten des Punktes M:

$$x = u \sin \alpha + \rho \cos \vartheta \cos \alpha$$
$$y = \rho \sin \vartheta$$
$$z = u \cos \alpha - \rho \cos \vartheta \sin \alpha;$$

ferner erhalten wir unter Beibehaltung der schon früher angewendeten Bezeichnungen für diesen Punkt:

$$a^2 = x^2 + y^2 = u^2 \sin^2\alpha + 2u\rho \sin \alpha \cos \alpha \cos \vartheta +$$
$$+ \rho^2 (\cos^2\vartheta \cos^2\alpha + \sin^2\vartheta),$$

$$p_1 = m + z = m + u\cos\alpha - \rho\cos\vartheta\sin\alpha,$$
$$p_2 = l + m + z = l + m + u\cos\alpha - \rho\sin\alpha\cos\vartheta.$$

Setzen wir zunächst voraus, der Mittelpunkt des Cylinders falle mit dem Mittelpunkte der Spirale zusammen und setzen die halbe Länge der Spirale $\frac{l}{2}$ gleich h, so haben wir $p_1 = -h + z$, $p_2 = +h + z$; ferner wollen wir annehmen, $\sqrt{b^2 + h^2}$ sei gross gegen die Dimensionen des Cylinders; dann wird

$$\frac{p_1}{g_1} = -\frac{h-z}{\sqrt{b^2+h^2-2hz+z^2}} =$$

$$= -\frac{h-z}{\sqrt{b^2+h^2}}\left(1 + \frac{hz}{b^2+h^2} - \frac{z^2}{2(b^2+h^2)} + \frac{3h^2z^2}{2(b^2+h^2)^2}\right)$$

$$\frac{p_1}{g_1} - \frac{p_2}{g_2} = -\frac{2h}{\sqrt{b^2+h^2}}\left[1 - \frac{3b^2z^2}{2(b^2+h^2)^2}\right]$$

$$\frac{p_1}{g_1^5} = -\frac{h-z}{\sqrt{b^2+h^2-2hz+z^2}^5} =$$

$$= -\frac{h-z}{\sqrt{b^2+h^2}^5}\left[1 + \frac{5hz}{b^2+h^2} - \frac{5z^2}{2(b^2+h^2)} + \frac{35h^2z^2}{2(b^2+h^2)^2}\cdot\cdot\right]$$

$$\frac{p_1}{g_2^5} - \frac{p_2}{g_2^5} = -\frac{2h}{\sqrt{b^2+h^2}^5}\left[1 + \frac{(20h^2 - 15b^2)z^2}{(b^2+h^2)^2}\cdot\cdot\right]$$

$$\frac{1}{g_1^3} = \frac{1}{\sqrt{b^2+h^2}^3} - \frac{3hz}{\sqrt{b^2+h^2}^5},\ \frac{1}{g_1^3} - \frac{1}{g_2^3} = -\frac{6hz}{\sqrt{b^2+h^2}^5}.$$

Man erhält also gemäss der Formeln (13*a*)

$$Z^2 + X^2 = 4\pi^2N^2i^2\frac{4h^2}{b^2+h^2}\left(1 - \frac{3b^2z^2}{(b^2+h^2)^2} + \frac{3a^2b^2}{2(b^2+h^2)^2}\right).$$

Alle übrigen Glieder sind bezüglich des letzten von der Ordnung $\frac{d^2}{b^2+h^2}$, wobei d eine Dimension des Cylinders bedeutet, und sollen im Folgenden vernachlässigt werden. Lassen wir u um du und ϑ um $d\vartheta$ wachsen, so entsteht auf der Oberfläche des Cylinders ein Element von der Fläche $\rho d\vartheta . du$, welches, sobald man dem Winkel α den virtuellen Zuwachs $\delta\alpha$ ertheilt, den

Raum $\rho d\vartheta du . u\delta\alpha . \cos\vartheta$ durchsetzt. Um die Formeln möglichst zu vereinfachen, wollen wir jetzt annehmen, der diamagnetische Cylinder sei an beiden Enden nicht von Ebenen sondern von Stücken von Cylinderflächen begrenzt, welche die y-Axe als Axe und den Radius $\frac{\lambda}{2}$ haben. Dann verschieben sich diese Endflächen bloss in sich selbst, die Integrationsgrenzen sind für ϑ Null und 2π für u aber

$$-\sqrt{\frac{\lambda^2}{4} - \rho^2 \cos^2\vartheta} \text{ und } + \sqrt{\frac{\lambda^2}{4} - \rho^2 \cos^2\vartheta};$$

die Formel (6) bekommt, also wenn man wieder sogleich die Integration über die positiven mit den über die negativen Raumelemente in eine einzige Integration zusammenfasst, die Gestalt:

$$\delta \int R^2 dv = \frac{16\pi^2 N^2 i^2 h^2 \rho\delta\alpha}{(b^2+h^2)^3} \int_0^{2\pi} \cos\vartheta d\vartheta \int_{-\sqrt{\frac{\lambda^2}{4} - \rho^2\cos^2\vartheta}}^{+\sqrt{\frac{\lambda^2}{4} - \rho^2\cos^2\vartheta}} u du \left[(b^2+h^2)^2 - 3b^2z^2 + \frac{3}{2} b^2 a^2\right]$$

Setzt man für z seinen Werth ein und bedenkt, dass alle Glieder mit ungeraden Potenzen von u und $\cos\vartheta$ ausfallen, so bleibt:

$$\delta \int R^2 dr = -\frac{144\pi^2 N^2 i^2 h^2 \rho^2 b^2 \cos\alpha \sin\alpha\delta\alpha}{(b^2+h^2)^3} \int_0^{2\pi} \cos^2\vartheta d\vartheta \int_{-\sqrt{\frac{\lambda^2}{4} - \rho^2\cos^2\vartheta}}^{+\sqrt{\frac{\lambda^2}{4} - \rho^2\cos^2\vartheta}} u^2 du.$$

Setzt man auch noch ρ klein gegen λ voraus, so ist das nach u zu nehmende Integral gleich

$$\frac{\lambda^3}{12} - \frac{\lambda\rho^2 \cos^2\vartheta}{2};$$

führt man noch die Integration nach ϑ durch, so ergibt sich

$$\frac{\pi\lambda^3}{12} - \frac{3\pi\lambda\rho^2}{8}$$

und folglich

$$\delta\int R^2 dv = -\frac{6\pi^3 N^2 i^2 h^2 \rho^2 b^2 \lambda^3 \sin 2\alpha\delta\alpha}{(b^2+h^2)^3}\left(1 - \frac{9\rho^2}{2\lambda^2}\right)$$

Dieser Ausdruck mit $-\frac{k}{2}$ multiplicirt und durch $\delta\alpha$ dividirt, liefert das Drehungsmoment M, welches die Spirale auf den Wismuthcylinder ausübt. Das positive Zeichen des Moments drückt aus, dass sich die Axe des Cylinders mit der der Spirale parallel zu stellen sucht. Denkt man sich das Produkt bh, also etwa die Länge des auf der Spirale aufgewundenen Drathes, gegeben, so bekommt man das Maximum des Drehungsmomentes, wenn man $b = h$ macht. Denken wir uns den anfangs betrachteten aus der Spirale herausgestossenen Cylinder an einer Drehwaage vom Hebelarme A befestigt, so wird das Drehungsmoment

$$\zeta A = \frac{4\pi^3 k N^2 i^2 \rho^2 \lambda A}{\sqrt{b^2 + \frac{\lambda^2}{4}}},$$

wobei λ wieder die Länge des Cylinders ist. Es ist also

$$\frac{M}{\zeta A} = \frac{3h^2 b^2 \lambda^2 \sin 2\alpha \sqrt{b^2 + \frac{\lambda^2}{4}}}{2A(b^2+h^2)^3}$$

d. h. das Drehungsmoment ist im zweiten Falle weit kleiner als im ersten, was von vorne herein zu erwarten war, da ja der Wismuthkörper im zweiten Falle sich nahe im homogenen Felde befindet. Trotzdem hat auch der zuletzt betrachtete Fall für das Experiment gewisse Vortheile, und es wäre im Falle des Bedarfs leicht, den speciellen Bedingungen des Apparates angepasst, die weiteren Annäherungsglieder auszurechnen.

Ich will noch kurz des Falles Erwähnung thun, dass der Mittelpunkt des Cylinders sich in der Mitte zweier gleichbeschaffener nach der anderen Seite sich ins Unendliche erstreckender Spiralen befindet. Beide Spiralen sollen von einem unendlich entfernten Punkte gesehen entgegengesetzt, vom Cylinder aus gesehen aber beide dem Uhrzeiger entgegen vom Strome durchflossen werden; h sei die Entfernung des Cylindermittelpunktes von den Endflächen der Spiralen; dann ist bei Berechnung der einen Spirale

$$p_1 = h + z,\ p_2 = +\infty,$$

bei der andern

$$p_1 = -(h - z)\ p_2 = -\infty$$

zu setzen. Daher wird:

$$Z = -2\pi Ni\left[\frac{h+z}{\sqrt{b^2+(h+z)^2}} - \frac{h-z}{\sqrt{b^2+(h-z)^2}} + \right.$$

$$\left. + \frac{3a^2b^2}{4}\left(\frac{h+z}{\sqrt{b^2+(h+z)^2}^{\,5}} - \frac{h-z}{\sqrt{b^2+(h-z)^2}^{\,5}}\right)\ldots\right]$$

$$X = \pi Niab^2\left[\frac{1}{\sqrt{b^2+(h+z)^2}^{\,3}} + \frac{1}{\sqrt{b^2+(h-z)^2}^{\,3}}\ldots\right]$$

$$Z = -\frac{4\pi Nib^2z}{\sqrt{b^2+h^2}^{\,3}},\quad X = \frac{2\pi Niab^2}{\sqrt{b^2+h^2}^{\,3}}.$$

Verfährt man genau so wie früher, so erhält man daher für das Drehungsmoment in erster Annäherung:

$$M = -\frac{\pi^3N^2i^2\rho^2b^4\lambda^3k\sin 2\alpha}{2(b^2+h^2)^3}\left(1 - \frac{9\rho^2}{2\lambda^2}\right)$$

die Axe des Cylinders sucht sich hier auf die der Spiralen senkrecht zu stellen.

Schliesslich sei hier noch bemerkt, dass sich auch eine Reihenentwicklung nach aufsteigenden Potenzen der mit a bezeichneten Grösse also der Dicke des Cylinders anwenden lässt, ohne dass man vorauszusetzen braucht, dass die Länge des Cylinders klein gegen die Distanz der Mitte desselben von den

Endflächen der Spirale ist, sobald man annimmt, dass der Ablenkungswinkel α von der Parallellage nur unendlich klein ist und das Moment aufsucht, welches den Cylinder in die Parallellage zurückzuführen oder weiter von derselben zu entfernen sucht, welcher Fall, besonders wenn der Mittelpunkt des Cylinders sich mitten zwischen zwei entgegengesetzt gewickelten mit den Endflächen sehr nahe stehenden Spiralen befindet, verhältnissmässig leicht der Beobachtung zugänglich sein dürfte.

Über eine Gattung von Configurationen in der Ebene und im Raume.

Von S. Kantor.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. October 1879.)

In einer in diesen Sitzungsberichten abgedruckten Abhandlung[1] hatte ich die Ehre, der hohen kaiserlichen Akademie eine Reihe von Sätzen über gewisse, zwischen n auf einem Kegelschnitte befindlichen Punkten geltende Beziehungen vorzulegen, wobei ich, nur um eine expeditivere Ausdrucksweise zu gewinnen, die sämmtlichen angegebenen Eigenschaften auf die beiden Kreispunkte g_∞ bezogen habe.

Durch eine gütige, mündliche Mittheilung von Herrn Prof. Reye in Strassburg über seine noch unveröffentlichten Untersuchungen, die allgemeine Möglichkeit von aus Punkten und Geraden bestehenden Configurationen betreffend, wurde ich darauf aufmerksam, dass in den a. a. O. hergestellten und studirten Liniensystemen eigentlich eine ganze Serie solcher Configurationen gegeben war, und diesen Gegenstand erörtern die folgenden Bemerkungen, die ich hier mitzutheilen mir erlaube.

Sind drei in einem Punkte W zusammenlaufenden Geraden zwei Dreiecke eingeschrieben, so begegnen sich deren entsprechende Seitenpaare bekanntlich in drei Punkten einer Geraden.

Hesse hat darauf hingewiesen, dass die Perspectivitätsaxen dreier mit gleichem Perspectivitätscentrum behafteter Dreiecke sich in einem Punkte (T_{III}) treffen.

---

[1] „Über eine Gattung merkwürdiger Geraden und Punkte bei vollständigen n-Ecken auf dem Kreise". Sitzber. d. k. Ak. d. Wiss., LXXVIII. Bd. 2. Abth.

Erweiterung des Hesse'schen Satzes.[1] Wenn die Ecken dreier vollständiger Vierecke auf vier gegen einen Punkt W convergirenden Geraden g liegen, so liefern die vier unter einander perspectivischen Dreieckstripel derselben vier Hesse'sche Punkte (T_{III}), welche in einer Geraden (g_{IV}) liegen.

Sind in die vier Strahlen des Büschels W vier vollständige Vierecke eingeschrieben, so können dieselben in vier Ternen geordnet und hiedurch zur Construction von vier Geraden g_{IV} verwendet werden. Diese g_{IV} verlaufen durch denselben Punkt T_{IV}.

Geht man weiter zu Fünfecken und nimmt deren vier in fünf Strahlen eines Büschels W eingeschriebene, so erhält man hieraus fünf wie eben beschriebene Quaternen von vollständigen Vierecken; die diesen zugehörigen Punkte T_{IV} liegen wieder auf einer Geraden, g_V.

Wird zu den Fünfecken des vorigen Satzes ein weiteres hinzugenommen, so liefert jede ihrer Combinationen zu vier eine Gerade g_V. Diese fünf Geraden laufen wieder durch einen Punkt, T_V.

Diese Sätze erfahren ganz analoge Fortsetzungen, wenn man zu Sechs-, Siebenecken u. s. w. vorschreitet und dabei abwechselnd die Anzahl der Ecken (oder die Anzahl der Strahlen des Büschels W) und dann die Anzahl der vollständigen Vielecke um eine Einheit wachsen lässt. Man gelangt durch diese successiven Constructionen zu Geraden $g_{VI}, \ldots g_{N-1}$ und zu Punkten $T_{VI}, \ldots T_{N-1}$.

Construirt man nun $n-1$ vollständige n-Ecke, deren Ecken auf n gegen einen Punkt W convergirenden Strahlen liegen, so erhält man in jede Combination dieser Strahlen zu $n-1$ eine Reihe von $n-1$ vollständigen $(n-1)$-Ecken eingeschrieben und jede dieser Reihen liefert einen Punkt T_{N-1}. Diese n Punkte liegen alle in einer Geraden g_N. (1. Figur).

Werden n vollständige n-Ecke in der eben beschriebenen Lage angenommen, so treffen sich die für ihre n Combinationen zu je $n-1$ construirten Geraden g_N in demselben Punkte T_N. (2. Figur.)

[1] Bezüglich des Beweises dieser Sätze verweise ich auf die citirte Abhandlung Art. 9 und 10, deren Betrachtungen sich hieher übertragen lassen.

Anmerkung. Trotz der eigenthümlichen Analogie zwischen dem hier einzuhaltenden Constructionswege und dem bei einer früheren Gelegenheit („Über den Zusammenhang von n beliebigen Geraden in der Ebene", Sitzber. LXXVI. Bd.), für die Miquel'schen Punkte und Kreise aufgetretenen, scheint es nicht möglich zu sein, sie mit Hilfe rein geometrischer Mittel auf einander zu reduciren. Wenigstens ist mir dies durch Anwendung verschiedenartiger Transformationen (z. B. quadratischer) nicht gelungen.

Configurationen. Mit diesem Namen belegt Herr Reye zunächst solche Anordnungen von Geraden und Punkten, wo durch jeden Punkt eine bestimmte Zahl m von Geraden geht und sich in jeder Geraden n Punkte finden.

In der 1. Figur erscheint der Punkt W, durch welchen die fünf Strahlen g gehen, ferner die $(n-1)\ n$ Eckpunkte der Polygone. Durch jeden derselben gehen ein Strahl g und $n-1$ Seiten seines n-Eckes. Hiezu kommen die Schnittpunkte aller homologen Seitenpaare, deren $\binom{n-1}{1}\binom{n}{2}$ sind und deren jeder in n Gerade, nämlich 2 Seiten und $n-2$ Gerade g_{III} eintritt, ferner die sämmtlichen für die $\binom{n-1}{3}\binom{n}{3}$ Dreieckstripel auftretenden (Hesse'schen) Punkte T_{III}, in deren jedem sich 3 Gerade g_{III} und $n-3$ Gerade g_{IV} schneiden, allgemein alle Punkte T_i für die $\binom{n-1}{i}\binom{n}{i}$ Combinationen von je i homologen vollständigen i Ecken, jeder in i Geraden g_i und $n-i$ Geraden g_{i+1}, und endlich die n Punkte T_{N-1}.

Zugleich treten die n-Strahlen g, die $(n-1)\binom{n}{2}$ Vielecksseiten, die $\binom{n-1}{2}\binom{n}{3}$ Geraden g_{III}, die $\binom{n-1}{3}\binom{n}{4}$ Geraden g_{IV}, allgemein $\binom{n-1}{i-1}\binom{n}{i}$ Geraden g_i, endlich die Gerade g_N in die Figur ein. Jeder der n Strahlen g enthält den Punkt W und $n-1$ Eckpunkte, jede der Vielecksseiten 2 Eckpunkte und $n-2$ Seitenschnitte, jede g_i enthält i Punkte T_{i-1}, aus denen sie hervorgeht und $n-i$ Punkte T_i, in welche sie eingeht.

Bezeichnet man nun die Seiten der n-Ecke als g_{II} und die Strahlen durch W als g_I, so kann man sagen:

Diese Configuration wird gebildet von den

$$1+(n-1)n \quad +\binom{n-1}{2}\binom{n}{2}+\ldots+\binom{n-1}{i}\binom{n}{i} \quad +\ldots+n=\binom{2n-1}{n-1}$$

Punkten

T_{I}, T_{II}, T_{III}, T_{i}, T_{N-1}

und den

$$n+(n-1)\binom{n}{2}+\binom{n-1}{2}\binom{n}{3}+\ldots+\binom{n-1}{i}\binom{n}{i+1}+\ldots+1=\binom{2n-1}{n-1}$$

Geraden

g_{I}, g_{II}, g_{III}, g_{i+1}, g_{N}

und ist von der Art, dass jede dieser Geraden n der Punkte und jeder Punkt n der Geraden enthält.

In der 2. Figur treten nun auch nur Gerade g und Punkte T auf, jedoch in anderer Anzahl. Durch den Punkt W (T_{I}) gehen n Strahlen, durch jeden der n^2 Punkte T_{II} gehen $n-1$ Vielecksseiten und ein Strahl g_{I}, durch jeden der $\binom{n}{2}^2$ Punkte T_{III} gehen 2 Vielecksseiten und $n-2$ Gerade g_{III} u. s. w. Auf jedem der n Strahlen g_{I} liegen n Eckpunkte und der Punkt W, auf jeder Vielecksseite 2 Eckpunkte und $n-1$ Punkte T_{II}, auf jeder Geraden g_{III} 3 Punkte T_{II} und $n-2$ Punkte T_{III}, in die sie eingeht u. s. w.

Diese Configuration wird hervorgebracht von den

$$1+\binom{n}{1}^2+\binom{n}{2}^2+\ldots+\binom{n}{i}^2+\ldots+1=\binom{2n}{n}$$

Punkten

T_{I}, T_{II}, T_{III}, ... T_{i}, .. T_{N},

und den

$$n+n\binom{n}{2}+\binom{n}{2}\binom{n}{3}+\ldots+\binom{n}{i}\binom{n}{i+1}+\ldots+n=\binom{2n}{n-1}$$

Geraden

g_{I}, g_{II}, g_{III}, ... g_{i+1}, g_{N},

so dass jede Gerade $n+1$ Punkte und jeder Punkt n Gerade enthält.

In dem Bisherigen ist zwar schon eine Reihe von Configurationen enthalten, aber mit der Beschränkung, dass die Geraden entweder eben so viele oder um einen weniger Punkte enthielten, als Geraden durch einen Punkt gingen. Wird aber für diese beiden Anzahlen ein beliebiges Werthepaar m, n verlangt, so kann man auch hiezu die obigen Sätze benützen.

Man nehme $m-1$ vollständige n-Ecke, deren Ecken auf n durch einen Punkt W laufenden Geraden liegen und construire sämmtliche Schnittpunkte homologer Seitenpaare. Von diesen $\binom{m-1}{2}\binom{n}{2}$ Punkten werden $\binom{m-1}{2}\binom{n}{3}$ mal drei in einer Geraden g_{III} liegen, von diesen Geraden g_{III} $\binom{m-1}{3}\binom{n}{3}$ mal drei durch einen Punkt T_{III} gehen, die T_{III} $\binom{m-1}{3}\binom{n}{4}$ mal zu vieren in einer Geraden g_{IV} liegen, u. s. w. Von den so erhaltenen Geraden g_i gehen $\binom{m-1}{i}\binom{n}{i}$ mal i durch einen Punkt T_i und die T_i liegen $\binom{m-1}{i}\binom{n}{i+1}$ mal zu $i+1$ in einer Geraden g_{i+1}. Dabei kann $m \gtreqless n$ sein, aber es muss $m > 2$, $n > 2$ bleiben.

Auf jeder Geraden liegen m Punkte und nach jedem Punkte kommen n Gerade. Die Figur enthält

$$1+\binom{m-1}{1}\binom{n}{1}+\binom{m-1}{2}\binom{n}{2}+\binom{m-1}{3}\binom{n}{3}+\ldots=$$
$$=\binom{m+n-1}{n}^{1} \text{ Punkte und}$$
$$\binom{n}{1}+\binom{m-1}{1}\binom{n}{2}+\binom{m-1}{2}\binom{n}{3}+\binom{m-1}{3}\binom{n}{4}+\ldots=$$
$$=\binom{m+n-1}{n-1} \text{ Gerade.}$$

[1] Diese Summationen gehen, wie ich einer Bemerkung von Herrn Prof. Netto in Strassburg verdanke, aus der hypergeometrischen Reihe hervor.

Als ein wichtiges Charakteristicum dieser Configurationen gegenüber anderen möglichen mit denselben Werthepaaren m, n ist zu erwähnen, dass, wenn man die Punkte W und T_{I} sowie die Geraden g_{I} weglässt, die übrig bleibenden Geraden und Punkte wieder eine Configuration derselben Gattung bilden, in der aber auf jeder Geraden $m-2$ Punkte liegen und durch jeden Punkt n Gerade gehen. Lässt man W, T_{I}, T_{II}, ... T_{i} weg und unterdrückt ebenso die Geraden g_{I}, g_{II}, ... g_{i}, so bleibt eine Configuration derselben Gattung, in der auf jeder Geraden $m-i-1$ Punkte liegen und durch jeden Punkt n Gerade gehen.

Durch duale Übertragung nach dem Gesetze der Reciprocität erhält man wieder nur dieselben Configurationen, woraus schon hervorgeht, dass jede dieser Configurationen auf zwei verschiedene Arten aufgefasst werden kann.

Andere Zusammensetzung dieser Configurationen. Zu dieser gelangt man, wenn man sich streng auf dem Wege hält, der mich in der citirten Abhandlung zu diesen Gruppirungen geführt hat. Die erste Configuration, an der sich nur zwei perspectivische Dreiecke betheiligen, kann auch angesehen werden als die Gesammtheit eines Vierseites und eines diesem umschriebenen Viereckes.

Schreibt man nun in dasselbe v. Viereck zwei v. Vierseite ein, so schneiden sich deren entsprechende Seitenpaare in einer Geraden. Die für drei in dasselbe v. Viereck beschriebene v. Vierseite construirten drei solchen Geraden treffen sich in einem Punkte, und diese für vier Vierseite erhaltenen Punkte bilden mit den vorhergehenden Geraden ein vollständiges Viereck, die für fünf Vierseite erhaltenen Punkte eine Configuration mit zehn Punkten und zehn Geraden u. s. w.

Eine solche Configuration, welche wir kurz mit (3, 3) bezeichnen wollen, kann auch in ein vollständiges Fünfeck einbeschrieben werden (vgl. l. c. Art 6), dann ergibt sich eine Configuration (3, 4); schreibt man mehrere Configurationen (3, 3) in ein vollständiges Fünfeck ein, so erhält man nach einander durch die Gesammtheit des Fünfeckes und der Configurationen eine Configuration (4, 4), (5, 4),... (m, 4).

Ebenso kann man in ein vollständiges Sechseck eine Configuration (3, 4) einschreiben oder deren mehrere, und erhält so Configurationen (3, 5), (4, 5), . . . (m, 5). Man sieht, wie dies fortgesetzt werden kann, bis man eine Configuration (3, n—1) oder deren mehrere in dasselbe v. n-Eck einschreibt.

Verallgemeinerung auf den Raum. Um diese zu erreichen, knüpft man am einfachsten an die erste Configuration an, welche durch zwei perspectivische Dreiecke mit Axe und Centrum geliefert wird. Diese bildet nämlich den Schnitt eines vollständigen räumlichen Fünfeckes mit einer beliebigen Ebene. Das Fünfeck lässt sich auch als ein von einem Punkte S projicirtes Tetraeder auffassen.

Schreibt man nun in die vier Projectionsstrahlen noch ein zweites Tedraeder ein, so erhält man bekanntlich durch den Schnitt entsprechender Ebenenpaare der Tetraeder Gerade einer Ebene E_{IV}.

Nimmt man drei denselben Projectionsstrahlen eingeschriebene Tetraeder, so erhält man für die drei Amben drei Ebenen E_{IV}. Dieselben schneiden sich in einer Geraden G_{IV}.

Beweis. Man betrachte die drei Tetraeder als einander entsprechend in drei perspectivischen collinearen Räumen, deren gemeinsames Centrum S ist, oder man schneide durch eine beliebige Ebene und erhält dann drei in dasselbe v. Viereck eingeschriebene v. Vierseite. Deren drei g sind die Schnittlinien mit den E_{IV} und laufen nach dem Früheren durch einen Punkt, w. z. b. w.

Werden nun vier Tetraeder durch dieselben vier Strahlen projicirt, so erhält man sechs Ebenen E_{IV}, die sämmtlich durch einen Punkt laufen, oder vier Gerade G_{IV}, die ebenfalls durch diesen Punkt gehen und die Kanten des Vierkantes der E_{IV} bilden.

Wenn die Eckpunkte von drei vollständigen räumlichen Fünfecken auf fünf von S ausgehenden Strahlen liegen, so liefern die fünf wie oben gelegenen Tetraedertripel, die man dann combiniren kann, fünf Gerade G_{IV}, welche sich in derselben Ebene, E_V, befinden.

Sind unter derselben Bedingung vier vollständige räumliche Fünfecke gegeben, so ergibt sich für jede Terne derselben eine Ebene E_V; diese vier Ebenen gehen durch dieselbe Gerade G_V.

Die zu fünf ebenso gelegenen vollständigen Fünfecken gehörigen fünf Geraden g_V treffen sich in einem Punkte.

Man beweist alle diese Sätze, indem man die räumlichen Gebilde durch eine beliebige Ebene schneidet und so das Ganze auf die früheren Sätze zurückführt.

Werden dann vier, fünf, sechs vollständige Sechsecke, fünf, sechs, sieben vollständige Siebenecke u. s. w. jedesmal durch dieselben Strahlen von S aus projicirt, und wird die Verallgemeinerung bis zu n-Ecken fortgesetzt, so erhält man:

Sind $n-2$ vollständige n-Ecke denselben n durch S laufenden Strahlen eingeschrieben, so liegen auf den n-Combinationen der Strahlen zu $n-1$ je $n-2$ vollständige $n-1$ Ecke, die jedesmal zusammen eine Gerade G_{N-1} constituiren. Diese n-Geraden liegen in einer Ebene E_N.

Kommt zu den vorigen noch ein vollständiges n-Eck derselben Lage, so geben die $n-1$ Combinationen derselben zu $n-2$ solche $n-1$ Ebenen E_N, welche durch eine Gerade, G_N, gehen.

Sind endlich n solcher vollständiger n-Ecke vorhanden, so treffen die n zu je $n-1$ derselben gehörenden Geraden G_N, in demselben Punkte zusammen.

Die bei diesem Vorgange erhaltenen Systeme von Punkten, Geraden und Ebenen bilden wieder Configurationen (wenn man den oben gegebenen Begriff auf den Raum ausdehnt), man kann jedoch noch allgemeinere Configurationen dieser Art erhalten, indem man wieder $m-1$ vollständige räumliche $n+1$ Ecke in dieselben $n+1$ vom Punkte S ausgehenden Strahlen einschreibt und die Schnittpunkte homologer Kantenpaare construirt. Dieselben werden nach den soeben angeführten Sätzen auf gewissen Geraden und gewissen Ebenen liegen, diese unter einander durch ihren Schnitt gewisse Gerade liefern, diese wieder Punkte, in denen sie zusammentreffen und Ebenen, in denen sie liegen u. s. w.

Führt man dies aus und zählt alle so erhaltenen Punkte, Gerade und Ebenen mit, so hat man eine Configuration von

$$1+\binom{m-1}{1}\binom{n+1}{1}+\binom{m-1}{2}\binom{n+1}{2}+\binom{m-1}{3}\binom{n+1}{3}+$$
$$+\ldots=\binom{m+n}{n+1}\text{ Punkten,}$$

$$n+1+\binom{m-1}{1}\binom{n+1}{2}+\binom{m-1}{2}\binom{n+1}{3}+\binom{m-1}{3}\binom{n+1}{4}+$$
$$+\ldots=\binom{m+n}{n}\text{ Geraden,}$$

$$\binom{n+1}{2}+\binom{m-1}{1}\binom{n+1}{3}+\binom{m-1}{2}\binom{n+1}{4}+\binom{m-1}{3}\binom{n+1}{5}+$$
$$+\ldots=\binom{m+n}{n+1}\text{ Ebenen,}$$

in der durch jede Gerade n Ebenen gehen, auf jeder Geraden m Punkte liegen, in jeder Ebene $m+1$ Gerade und $\binom{m+1}{2}$ Punkte sind, und durch jeden Punkt $\binom{n+1}{2}$ Ebenen sowie $n+1$ Gerade gehen.

Um den raschen Fortschritten der medicinischen Wissenschaften und dem grossen ärztlichen Lese-Publicum Rechnung zu tragen, hat die mathem.-naturwissenschaftliche Classe der kais. Akademie der Wissenschaften beschlossen, vom Jahrgange 1872 an die in ihren Sitzungsberichten veröffentlichten Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin in eine besondere Abtheilung zu vereinigen und von dieser eine erhöhte Auflage in den Buchhandel zu bringen.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe werden daher vom Jahre 1872 (Band LXV) an in folgenden **drei** gesonderten **Abtheilungen** erscheinen, welche auch einzeln bezogen werden können:

I. Abtheilung: Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Botanik, Zoologie, Geologie und Paläontologie.

II. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

III. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin.

Von der I. und II. Abtheilung werden jährlich 5—7 und von der III. Abtheilung 3—4 Hefte erscheinen.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Abhandlungen und das Verzeichniss der eingelangten Druckschriften voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, Postgasse 6) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird wie bisher, 8 Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXX. BAND. IV. HEFT.

Jahrgang 1879. — November.

(Mit 16 Holzschnitten.)

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1880.

I N H A L T

des 4. Heftes (November 1879) des LXXX. Bandes, II. Abth. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 50 kr. = 3 RMk.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXX. Band.

ZWEITE ABTHEILUNG.

9.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

XXII. SITZUNG VOM 6. NOVEMBER 1879.

Die Direction des k. k. Staatsgymnasiums in Marburg dankt für die Betheilung dieser Anstalt mit dem akademischen Anzeiger.

Das k. und k. Reichs-Kriegs-Ministerium übermittelt die von der dritten Section des technischen und administrativen Militär-Comité bearbeitete Zusammenstellung der „Verluste der im Jahre 1878 mobilisirten k. k. Truppen, vom Beginn der Mobilisirung bis zum Jahresschlusse, vor dem Feinde und in Folge von Krankheiten“.

Herr Major F. Jaitner in Wien übersendet ein Exemplar der Kriegsbilder-Skizzen aus dem Bosnisch-Herzegowinischen Occupations-Feldzuge 1878 von der Marschlinie: Brood, Sarajevo, Visegrad bis an den Lim“, von Herrn Carl Balog v. Mankobück, Oberlieutenant in der Reserve des k. k. Linien-Infanterie-Regimentes Erzherzog Josef Nr. 37.

Das w. M. Herr Dr. J. L. Fitzinger übermittelt eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung, betitelt: „Der langhaarige gemeine Ferkelhase *(Cavia Cobaya, longipilis).*“ Eine bisher noch nicht beschriebene Form.

Das w. M. Herr Director Dr. Steindachner übersendet eine für die Denkschriften bestimmte Abhandlung unter dem Titel: „Zur Fischfauna des Cauca und der Flüsse bei Guayaquil.“

Ferner übersendet Herr Director Steindachner:

1. eine Abhandlung des Herrn Aug. Wimmer unter dem Titel „Zur Conchylien-Fauna der Galapagos-Inseln“.
2. eine Abhandlung des Herrn Dr. C. B. Klunzinger über neuholländische Fische, unter dem Titel: „Die v. Müller'sche Sammlung Australischer Fische“.

Das c. M. Herr Prof. Dr. Stricker übersendet eine Abhandlung des Herrn Dr. A. Spina, Assistenten am Institut für allge-

meine und experimentelle Pathologie in Wien: „Über die Saftbahnen des hyalinen Knorpels."

Herr J. Liznar, Adjunct an der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus, überreicht eine Abhandlung: „Magnetische Messungen in Kremsmünster, ausgeführt im Juli 1879."

Herr Dr. H. Weidel überreicht eine im Laboratorium des Prof. v. Barth in Gemeinschaft mit Herrn J. Herzig ausgeführte Arbeit, betitelt: „Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer. III. Lutidin."

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Académie de Médecine: Bulletin. 43ᵉ année, 2ᵐᵉ série. Tome VIII. Nrs. 40—43. Paris, 1879; 8⁰.

Academy, the New York of Sciences: Annals. Vol. I. Nrs. 1—2 & 3—4. New York, 1877; 8⁰.

— of Natural Sciences of Philadelphia: Proceedings. Part 1—3. January—December 1878. Philadelphia, 1878; 8⁰.

Accademia delle Scienze dell' Istituto di Bologna: Memorie. Serie 3. Tomo X. Fascicolo 1—4⁰. Bologna, 1879; 4⁰.

— — Rendiconto delle Sessioni. Anno accademico 1878—79. Bologna, 1879; 8⁰.

— fisio-medico-statistica di Milano: Atti anno XXXV dalla fondazione. Milano, 1879; 8⁰.

— reale delle scienze di Torino: Atti. Vol. XIV. disp. 5ᵃ (Aprile 1879). Torino; 8⁰.

Akademie der Wissenschaften, königl. bairische: Die musikalischen Handschriften der k. Hof- und Staatbibliothek in München; beschrieben von Jul. Jos. Maier. I. Theil. Die Handschriften bis zum Ende des XVII. Jahrhunderts. München, 1879; 8⁰.

— — Über die chemische Synthese; von Dr. Adolf Baeyer. München, 1878; 4⁰.

Apotheker-Verein, allgem. österr.: Zeitschrift (nebst Anzeigen-Blatt). XVII. Jahrgang, Nr. 30 u. 31. Wien, 1879; 4⁰.

Archivio per le scienze mediche. Vol. III. Fascicolo 4ᵉ. Torino, 1879; 8⁰.

Bibliothèque universelle: Archives des Sciences physiques et naturelles. III. Période. Tome II. Nrs. 9—15. Septembre 1879. Genève, Lausanne, Paris; 8⁰.

Central-Station, königl. meteorologische: Beobachtungen der meteorologischen Stationen im Königreiche Bayern. München, 1879. Jahrgang I. Heft 2; gr. 4⁰.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Tome LXXXXI, Nrs. 15 & 16. Paris, 1879; 4⁰.

Gesellschaft, Senckenbergische naturforschende: Abhandlungen. XI. Band, 2. u. 3. Heft. Frankfurt a/M., 1878; gr. 4⁰.

— — Bericht 1876—77 u. 1877—78. Frankfurt a/M. 1877 bis 1878; gr. 8⁰.

Gewerbe-Verein, nied.-österr. Wochenschrift. XL. Jahrgang Nr. 43 u. 44. Wien, 1879; 4⁰.

Istituto, reale Lombardo di scienze e lettere: Memorie. Vol. XIV.—V. della serie 3. Fascicolo II. Milano, Pisa, Napoli, 1879; gr. 4⁰.

— — Rendiconti. Serie 2. Vol. XI. Milano, Pisa, Napoli, 1878; 8⁰.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie. Für 1878. 1. Heft. Giessen, 1879; 8⁰.

Journal, the American of Science and Arts. Vol. XVIII. Nrs. 103 —106. Juli—October 1879. New Haven; 8⁰.

Lund, Universität: Acta. Mathematik och Naturvetenskap. Tom. XII 1875—76. Lund; gr. 4⁰. — Tom. XIII 1876—77. Lund; gr. 4⁰. — Tom. XIV 1877—78. Lund; gr. 4⁰.

— — Minnesskrift utgifven af kongl. Fysiografiska Sällskapet i Lund med Anledning af dess Hundra Arsfest den 3. October 1878. Lund; gr. 4⁰.

— — Lunds Universitets-Biblioteks Accessions-Katalog 1876 bis 1877 & 78. Lund; 8⁰.

Lyceum of Natural History of New York: Annals. Vol. XI. Nrs. 9—10 & 11—12. New York 1876; 8⁰.

Moniteur scientifique du Docteur Quesneville: Journal mensuel. XXIII. Année. 3ᵉ Série. Tome IX. 455ᵉ Livraison. — Novembre 1879. Paris; 4⁰.

Museum of comparative Zoology at Harvard College. Memoirs. Vol. VI. Nr. 1 (1ˢᵗ Part). The Auriferous gravels of the

Sierra nevada of California; by J. D. Whitney. Cambridge, 1879; gr. 4°.

Nature. Vol. XX. Nr. 521. London, 1879; 4°.

Nouvo Cimento, 3. série. Tome VI. Luglio e Agosto. Pisa, 1879; 8°.

Observatory, the Astronomical of Harvard College: Annals. Vol. IX. Leipzig, 1878; folio.

Repertorium für Experimental-Physik, von Dr. Ph. Carl. XV. Band, 10. Heft. München. 1879; 8°.

„Revue politique et littéraire" et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger". IXe année, 2e série. Nrs. 17 & 18. Paris, 1879; 4°.

Rostock, Universität: Akademische Schriften aus dem Jahre 1878/79; 24 Stücke, fol. 4° & 8°.

Società adriatica di Scienze naturali in Trieste: Bollettino. Vol. V. Nr. 1. Trieste, 1879; 8°.

— crittogamologica italiana: Atti. Vol. I. Milano, 1878; 8°.

— degli Spettroscopisti italiani: Memorie. Dispensa 5ª—7ª. Maggio—Luglio 1879. Palermo; 4°.

Société des Ingénieurs civils: Mémoires, 32e année, 3e série, 4e Cahier. Juillet et Août 1879; Paris; 8°.

Society, the American geographical: Bulletin. 1878. Nr. 5. New York, 1879; 8°. — 1879. Nr. 1. New York; 8°.

— the royal geographical: Proceedings and Monthly Record of Geography. Vol. I. Nr. 10. London, 1879; 8°.

— the royal of Edinburgh: Transactions. Vol. XXVIII. Part. 2. For the session 1877—78. Edinburgh; 4°. — Proceedings. Session 1877—78. Vol. IX. Nr. 100. Edinburgh; 8°.

Verein, naturhistorisch-medicinischer zu Heidelberg: Verhandlungen. Neue Folge. II. Band. 4. Heft. Heidelberg, 1879; 8°.

Wiener Medizinische Wochenschrift. XXIX. Jahrgang. Nr. 43 & 44. Wien, 1879; 4°.

Über das Glycyrrhizin.

Von J. Habermann.

II. Abhandlung.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1879.)

In meiner ersten Abhandlung über das Glycyrrhizin[1] habe ich damit geschlossen, dass ich eine Fortsetzung der Arbeit über verschiedene Spaltungsproducte der Glycyrrhizinsäure, sowie über einen anderen Bestandtheil der Süssholzwurzel für die nächste Zeit in Aussicht stellte. Die Vollendung der Arbeit bot indessen grössere Schwierigkeiten, als ich nach den damaligen Erfahrungen vermuthen konnte, so dass ich desshalb, wie auch wegen der sehr mannigfaltigen Berufspflichten, erst heute, nach Jahresfrist, in der Lage bin, über den Fortgang meiner Untersuchung zu berichten.

Und auch heute sind die mitzutheilenden Resultate in mannigfacher Beziehung besonders desshalb nicht durchaus befriedigende, weil es mir trotz aller aufgewendeten Mühe nicht gelang, die in der Süssholzwurzel aufgefundenen Stoffe und deren Zersetzungsproducte auf wohlcharakterisirte Substanzen des chemischen Systems zu beziehen.

Indessen ist das Mitzutheilende geeignet, Manches zu berichtigen und ich will in Folgendem darum zunächst die Zersetzungsproducte der Glycyrrhizinsäure und verschiedene Derivate dieser Zersetzungsproducte beschreiben, um sodann die Beschreibung einiger Körper folgen zu lassen, welche ich neben glycyrrhizinsaurem Ammon im käuflichen Glycyrrhizin aufgefunden habe.

---

[1] Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. Bd. LXXVIII, II. Abth.

Zersetzungsproducte der Glycyrrhizinsäure.

Die Spaltbarkeit des Glycyrrhizins durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wurde zuerst von Gorup-Besanez constatirt.[1] Nach ihm zerfällt das nach der etwas modificirten Methode von Lade dargestellte Glycyrrhizin beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure in ein braungelbes Harz, das Glycyrretin und gährungsfähigen Zucker. Die Spaltbarkeit konnte ich nun auch bei der von mir dargestellten Glycyrrhizinsäure und deren Salzen constatiren.

Zur Spaltung wurde zunächst saures glycyrrhizinsaures Ammon von möglichster Reinheit angewendet und der Process so ausgeführt, dass je 1 Grm. der Verbindung in 50 CC. Wasser in einem Kölbchen unter Erwärmung gelöst und erst nach vollendeter Lösung 1—1·5 Grm. Schwefelsäure hinzugefügt wurde. Die Lösung bildete nach dem Zusatz der Schwefelsäure eine hellweingelbe, schwach opalisirende Flüssigkeit, welche sich beim Erwärmen bis zum beginnenden Kochen vollständig klärte, um sich sodann 4—5 Minuten nach beginnendem Sieden rasch und stark zu trüben. Es bildeten sich alsbald auf der Oberfläche der kochenden Flüssigkeit Tröpfchen vom Aussehen geschmolzenen Harzes, welche sich an den Gefässwänden in Form von Schlieren zu Boden senkten. Beim fortgesetzten Kochen wurden diese weichen Harzmassen fest und verwandelten sich schliesslich in ein theils flockiges, theils körniges, aber durchaus nicht harzartig weiches, sondern festes Pulver, welches sich auf dem Boden des Kochgefässes absetzte, und sehr heftiges Stossen der Flüssigkeit verursachte.

Mit Rücksicht auf diesen letzteren Umstand wurde die Spaltung anfangs stets nur mit 4—5 Grm. Substanz in Kochkolben von etwa $^1/_2$ Liter Inhalt ausgeführt, welche während des Siedens durch Kautschukpfropfe, in die ein Glasrohr von etwa 1 Meter Länge als Kühler eingelegt war, verschlossen wurden. Es gelang indessen mit 50 und auch mit 100 Grm. Substanz die Spaltung durch eine einzige Operation zu bewerkstelligen, und zwar am besten in einer tubulirten Retorte, deren aufwärts

---

[1] Annal. d. Ch. 118, 241.

gerichteter Hals mit einem Rückflusskühler verbunden wurde und in deren Tubus mittelst eines Pfropfens, dicht eingefügt, ein Gasentbindungsrohr befestigt war, welches bis an den Boden der Retorte reichte und durch das man während des Kochens einen langsamen, aber continuirlichen Strom von, mit Wasser gewaschenem, Kohlendioxyd leitete. Das Stossen trat in diesem Falle nicht ein und es ist diese Form der Zersetzung unter allen Umständen der früher angegebenen vorzuziehen.

Die Flüssigkeit wurde durch acht Stunden in continuo im lebhaften Sieden erhalten. Vergleichende Versuche haben jedoch gezeigt, dass die Zersetzung schon nach fünf Stunden als beendigt angesehen werden kann.

Es resultirte schliesslich stets der schwach isabellgelb gefärbte feste Bodensatz (rohes Glycyrretin) und eine meistens hellweingelb gefärbte, wässerige Flüssigkeit, welche ich vorderhand mit *A* bezeichnen will.

Beide Substanzen wurden durch Filtration und Waschen mit Wasser getrennt und jede für sich weiter untersucht.

Flüssigkeit *A*.

Dieselbe wurde in einer geräumigen Porzellanschale zum Sieden erhitzt und aufgeschlämmtes Baryumcarbonat in kleinen Antheilen so lange eingetragen, bis der im Anfang rein weisse Schaum sich gelb zu färben begann. Die Flüssigkeit reagirt nun nicht mehr sauer, während der sich entwickelnde Dampf rothes Lackmuspapier rasch blau färbt, eine Erscheinung, die durch das kohlensaure Ammon bedingt ist, welches sich nach den in meiner ersten Abhandlung gegebenen Darlegungen bei der beschriebenen Operation entwickeln muss. Um das Ammoniumcarbonat möglichst vollständig zu entfernen, wurde die Flüssigkeit mit dem überschüssig vorhandenen Baryumcarbonat durch einige Zeit im Sieden erhalten, sodann von dem vorhandenen Baryumsulfat und Carbonat abfiltrirt, und das klare, hellgelbe Filtrat in einer Glasschale auf dem Wasserbade concentrirt. Hiebei färbte sich dasselbe stets stärker und wurde schliesslich fast dunkelbraun. Die Flüssigkeit enthielt, wie gleich bemerkt werden soll, das Barytsalz einer neuen Säure neben einem Rest stickstoffhaltiger Substanzen, von

welchen das Barytsalz nur schwer zu trennen war. Nach zahlreichen vergeblichen Versuchen erwies sich als einziger Weg, das angestrebte Ziel zu erreichen, der, dass die auf dem Wasserbade concentrirte Flüssigkeit mit einer reichlichen Menge von starkem Alkohol nach und nach und unter fleissigem Umrühren versetzt wurde, wobei die Barytverbindung sich als bräunlichgelbe, flockige Masse absonderte.

Zur weiteren Reinigung wurde sie auf einem Leinwandfilter gesammelt, gepresst, in wenig heissem Wasser gelöst, neuerlich mit Alkohol gefällt und diese Operation 8—10mal wiederholt. Erst dann war die Barytverbindung stickstofffrei, das heisst frei, hauptsächlich von dem Ammonsalz derselben Säure.

Das Barytsalz erscheint nach dieser Reinigung als ein schwach gelblichweisses, amorphes Pulver, welches sich in Wasser leicht zu einer schwach gefärbten Flüssigkeit löst, in mässig starkem Weingeist aber so gut wie unlöslich ist. Die wässerige Lösung färbt sich, wie schon angegeben, beim Eindampfen auf dem Wasserbade immer stärker und hinterlässt beim Abdunsten über Schwefelsäure im Vacuum einen gummiartigen Rückstand. Alle Versuche, die Verbindung krystallinisch zu erhalten, blieben erfolglos. Erhitzt man das trockene Pulver auf dem Platinblech, so erweicht es, bläht sich auf, schwärzt sich, verbreitet einen Geruch, welchen unter ähnlichen Verhältnissen die Kohlenhydrate entwickeln, verbrennt und hinterlässt Baryt.

Für die Elementaranalyse wurde der Körper im Vacuum getrocknet und es ergab dieselbe die folgenden Resultate:

I. 0·2253 Grm. Substanz gaben 0·0943 Grm. Baryumsulfat.

II. 0·2275 Grm. Substanz gaben 0·1808 Grm. Kohlendioxyd und 0·077 Grm. Wasser.

Das gibt in Percenten ausgedrückt einen Gehalt an:

	I.	II.
Kohlenstoff....	—	25·60
Wasserstoff ...	—	3·75
Baryum	24·61	—

Diese Zahlenwerthe finden ihren einfachsten Ausdruck durch die Formel $C_6H_9\overset{|}{B}aO_8$ ($\overset{|}{B}a = 68·5$), d. h. die untersuchte Sub-

stanz hat die Zusammensetzung des sauren Barytsalzes der Zuckersäure.

In der That entsprechen die Ergebnisse der Analyse in befriedigender Weise den aus der Formel berechneten procentischen Werthen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	25·60	25·94
Wasserstoff	3·75	3·25
Baryum	24·61	24·68
Sauerstoff	46·04	46·13

Es muss nochmals hervorgehoben werden, dass es nur durch sorgfältiges Reinigen in der früher angegebenen Art gelang, die Substanz völlig frei von Stickstoff zu erhalten, ein Umstand, der darum besonders wichtig erscheint, weil das Barytsalz den Ausgangspunkt für die Darstellung der anderen Verbindungen bildet und die Schwierigkeiten bei der Reinigung derselben noch grösser sind, so zwar, dass es fast allein gelingt sie rein zu erhalten, wenn die reine Barytverbindung zum Ausgangspunkt gewählt wurde.

Dargestellt habe ich ausser dem angegebenen Salz ein zweites Barytsalz, welches ich mit Rücksicht auf seine Zusammensetzung als neutrales Salz bezeichnen will, sodann je ein Salz des Kaliums, des Calciums, des Cadmiums und endlich die freie Säure, die ich mit Rücksicht darauf, dass sie in ihren Salzen nicht unerheblich von der gewöhnlichen Zuckersäure abweicht, als

Parazuckersäure

bezeichnen möchte. Man gewinnt sie aus dem sauren Barytsalz, indem man dieses in Wasser löst und das Baryum mit stark verdünnter Schwefelsäure in Kochhitze ausscheidet. Hiebei ist die einzige Vorsicht zu gebrauchen, einen etwaigen Überschuss an Schwefelsäure durch vorsichtiges Hinzufügen von reinem Barytwasser vor beginnender Concentration zu entfernen. Nach der Abscheidung des Baryumsulfates mittelst Filtration wurde die hellweingelb gefärbte Lösung anfangs auf dem Wasserbade, später bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Schwefel-

säure eingeengt. Trotz aller Vorsicht indessen färbt sich die Flüssigkeit mit zunehmender Concentration stärker und es hinterbleibt endlich ein ziemlich stark braun gefärbter, gummiartiger Rückstand von intensiv saurem, schwach zusammenziehendem Geschmack, welcher sich beim Erwärmen auf 100° C. stark bräunt und dabei den Geruch nach durch Erhitzen braun gefärbten Zucker deutlich wahrnehmen lässt. Die Säure löst sich in Wasser, wie in Weingeist. Die wässerige Lösung der Säure reducirt alkalische Kupferoxydlösung, wie Traubenzucker. Im festen Zustande ist sie stark hygroskopisch.

Die angegebenen Eigenschaften, insbesondere die starke Bräunung beim Concentriren der Lösungen, erklären es wohl, dass mittheilenswerthe Zahlen durch die Analyse der freien Säure nicht erhalten werden konnten.

Saures parazuckersaures Kali. Dieses Salz wird am leichtesten durch doppelte Zersetzung des sauren Barytsalzes in wässeriger Lösung und bei Kochhitze mit der stöchiometrischen Menge von neutralem Kalisulfat erhalten. Man trennt durch Filtration vom schwefelsauren Baryt und concentrirt anfangs auf dem Wasserbade, später zur Vermeidung weitgehender Zersetzungen im Vacuum über Schwefelsäure, wobei das Salz endlich zu einer amorphen, gummiartigen, ziemlich stark braun gefärbten Masse eintrocknet, welche auch beim wiederholten Auflösen und langsamen Abdunsten nicht eine Spur von Krystallisation zeigt und beim Zerreiben ein hellbraungelbes Pulver liefert.

Ich habe die Verbindung auch in der Art dargestellt, dass ich die wässerige Lösung der freien Säure in zwei gleiche Theile theilte, den einen Theil mit verdünnter, reiner Kalilauge vorsichtig bis zum Eintreten der basischen Reaction versetzte, hierauf die andere Hälfte der freien Säure damit vereinigte und das Ganze unter Einhaltung der früher angegebenen Vorsichtsmassregeln bis zur Trockniss concentrirte. Endlich wurde die Verbindung auch dadurch zu erhalten versucht, dass eine wässerige Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Kali übersättigt und sodann mit Essigsäure angesäuert wurde etc.

Das leicht erkennbare Bestreben bei diesen Versuchen war, die Verbindung krystallisirt zu erhalten; doch blieben alle diesbezüglichen Versuche erfolglos. Das reinste Product wurde stets

nach dem zuerst angegebenen Verfahren erhalten. Ein so dargestelltes Präparat wurde auch für die folgende Analyse benützt.

0·3342 Grm. bei 60° im Vacuum getrocknete Substanz gaben 0·1151 Grm. neutrales Kaliumsulfat, was einem Gehalt an Kalium entspricht, welcher mit dem des sauren zuckersauren Kali sehr gut übereinstimmt, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

	Gefunden	Berechnet
Kalium....	15·46%	15·75%

Dem sauren Kalisalz entspricht das in Beziehung auf Darstellung und Eigenschaften, wie Löslichkeit und Krystallisationsfähigkeit durchaus ähnliche saure parazuckersaure Ammon.

Saurer parazuckersaurer Kalk. Ich habe das Salz durch Absättigen der freien Säure mit Calciumcarbonat in der Kochhitze, Filtriren und Ausfällen durch Zusatz einer genügenden Menge von Alkohol dargestellt. Hiebei schied es sich in gelblichweissen Flocken aus, welche auf Leinwand gesammelt, gewaschen, stark gepresst und getrocknet wurden. Die trockene Masse gab beim Zerreiben ein schwachbraungelbes, erdiges Pulver, welches sich in Wasser leicht, nicht aber in starkem Weingeist löst und amorph ist.

0·215 Grm. bei 78° im Vacuum getrocknete Substanz gaben 0·0595 Grm. Calciumsulfat. Daraus berechnet sich ein Gehalt von 8·14% Calcium. Die Formel des sauren parazuckersauren Kalkes verlangt 8·73% Calcium.

Saures parazuckersaures Cadmiumoxyd. Die Verbindung wurde in analoger Weise wie das saure Kalksalz erhalten. Beim Versetzen der filtrirten Lösung mit Alkohol scheidet sich die Verbindung als klebrige, harzartige, braune, in Wasser leicht lösliche Masse aus, und es gelang hier so wenig, wie bei den anderen Verbindungen Krystalle zu erhalten.

Das Zinksalz gleicht der Cadmiumverbindung in allen Stücken. Versuche mit Hilfe der einen der beiden letztgenannten Verbindungen, die Zuckersäure zu reinigen, mussten aufgegeben werden, weil der Schwefelwasserstoff auf die Parazuckersäure, wie es scheint, sehr energisch einwirkt und dieselbe in eine braune, schmierige Masse verwandelt.

Dass man es bei den im Vorstehenden beschriebenen Verbindungen mit sauren Salzen einer zweibasischen Säure zu thun hat, scheint mir durch die Darsellung der folgenden zweiten Barytverbindung vollständig bewiesen. Ich will dieselbe als neutralen parazuckersauren Baryt bezeichnen.

Man erhält den Körper, indem man eine nicht zu verdünnte Lösung des sauren Barytsalzes mit einer gesättigten klaren Lösung von reinem Ätzbaryt so lange versetzt, als ein Niederschlag entsteht, diesen auf feiner Leinwand sammelt, mit wenig Wasser rasch wäscht und zwischen Leinwand und Papier kräftig presst. Aus dem beim Filtriren erhaltenen hellgelben Filtrat kann man durch Zusatz von Alkohol eine weitere Menge des Salzes abscheiden. Der Körper erscheint als eine isabellgelbe, amorphe Masse, welche in Wasser sehr schwer, aber keineswegs ganz unlöslich ist, während Weingeist nichts davon aufnimmt.

Die Analyse ergab die folgenden Resultate:

I. 0·2865 Grm. der mit Weingeist aus dem Filtrat abgeschiedenen, bei 78° im Vacuum getrockneten Verbindung ergaben 0·2083 Grm. Kohlendioxyd und 0·0724 Grm. Wasser.

II. 0·2271 Grm. des beim Zusatz von Barytwasser unmittelbar erhaltenen Niederschlages gaben bei der Verbrennung 0·1617 Grm. Kohlendioxyd und 0·0617 Grm. Wasser.

III. Von 0·265 Grm. Substanz wurden 0·180 Grm. Baryumsulfat erhalten.

Die aus den angegebenen Resultaten berechneten Procentgehalte zeigen mit den aus der Formel $C_6H_8BaO_8$ (Ba = 137) berechneten Werthen eine mit Rücksicht auf die Schwierigkeit der Reinigung befriedigende Übereinstimmung, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	19·83	19·42	—	20·86
Wasserstoff	2·81	3·02	—	2·32
Baryum	—	—	39·96	39·71

Die analoge Kaliverbindung durch Übersättigung der Säure mit concentrirter Kalilauge und Ausfällen mit sehr reichlichen

Mengen von absolutem Alkohol dargestellt, ist eine wenig einladende, braune, amorphe, gummiartige Masse.

Ausser diesen Salzen wurde der Versuch gemacht, die Säure zu acetyliren, den Äthyläther derselben nach der von Heintz angewendeten Methode darzustellen etc. Bei keinem dieser Versuche waren die Resultate befriedigende.

Glycyrretin.

Die Reindarstellung des zweiten Spaltungsproductes der Glycyrrhizinsäure bot anfangs mancherlei Schwierigkeiten. Durch Auflösen des Rohglycyrretins in Alkohol und fractionirtes Fällen mit Wasser konnte ein Präparat von constanter Zusammensetzung nicht erhalten werden. Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen gelangte ich zu dem folgenden Verfahren:

Das Rohproduct wurde in einer nicht allzu reichlichen Menge Eisessig unter Erwärmung bis zum Sieden gelöst, heiss filtrirt und in das kochende Filtrat siedendes Wasser unter fleissigem Umschwenken nach und nach gegossen. Jede neue Wassermenge bewirkte eine kreideweisse Ausscheidung, welche indessen anfangs beim Umschwenken wieder verschwand. Das Hinzufügen von kochendem Wasser zu der in mässigem Sieden erhaltenen Lösung wurde so lange fortgesetzt, bis die Trübung eine bleibende wurde, hierauf das Kölbchen vom Feuer genommen und sich selbst überlassen. Es schied sich nun rasch ein kreideweisser, körniger Niederschlag aus, der sich nach dem Erkalten nicht mehr in bemerkenswerther Weise vermehrte, ausser man stellte das Kölbchen mit seinem Inhalte unter eine Glocke mit gebranntem Kalk.

Dieser letztere Vorgang empfahl sich indessen nicht, weil das Product dann in der Regel durch braune, harzige Ausscheidungen verunreinigt wurde. Es erwies sich als viel zweckmässiger nach etwa 24stündigem Stehen durch ein Leinwandfilterchen mit Benützung einer Wasserstrahlpumpe zu filtriren, den Filterrückstand mit einer sehr geringen Menge Eisessig zu waschen, zwischen Leinwand und Papier kräftig zu pressen und den Presskuchen in einer evacuirten Glocke über gebrannten Kalk von dem letzten Reste von Eisessig zu befreien. Wurde das beim

Abfiltriren erhaltene Filtrat zum Sieden erhitzt und neuerdings kochendes Wasser hinzugefügt, so konnte nicht selten eine zweite Menge des Präparates erhalten werden, das kaum weniger rein war als das erste Product, während durch Wasserzusatz bis zur völligen Ausfällung Producte resultirten, welche durch harzige Ausscheidungen mehr oder weniger stark verunreinigt waren.

Das erste Product ist bei sorgfältiger Arbeit für die Analyse sofort verwendbar.

Die im Vorstehenden beschriebene Reinigungsmethode habe ich im Verlaufe der Untersuchung in der Art modificirt, dass ich das Rohglycyrretin in einer reichlichen Menge Alkohol löste, die Lösung mit alkoholischer Bleizuckerlösung, so lange ein Niederschlag entstand, versetzte und sodann durch ein Faltenfilter filtrirte. Im Filtrate wurde hierauf der überschüssig zugesetzte Bleizucker mittelst Schwefelwasserstoff entfernt, in dem von Bleisulfid getrennten Filtrat der Alkohol vollständig abdestillirt und der zurückbleibende gelblichweisse Rückstand in der oben angegebenen Art mit Eisessig und Wasser weiter gereinigt. Der durch Bleizucker erhaltene Niederschlag enthielt, wie seine Untersuchung lehrte, Glycyrrhizinsäure, harzige Producte unbekannter Natur und, wie es scheint, geringe Mengen von Parazuckersäure.

Bei der Anwendung von Bleizucker zur Reinigung des Rohglycyrretins konnte beobachtet werden, dass sich die Ausbeute an reinem Präparate wesentlich vermindert, wenn man in concentrirter Lösung arbeitet, indem durch den sich bildenden Bleiniederschlag erhebliche Mengen von Glycyrretin mitgerissen werden.

Das gereinigte Glycyrretin stellt ein kreideweisses geschmackloses Pulver dar, welches unter dem Mikroskope als aus durchsichtigen Krystallblättchen bestehend, erscheint. Diese Blättchen treten manchmal als einzelne Individuen auf, sind aber meistens zu federartigen und ähnlichen Aggregaten vereinigt. Der Körper löst sich nicht in Wasser, nicht in verdünnten, ätzenden und kohlensauren Alkalien und auch nicht in Äther. Er ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und concentrirter Schwefelsäure, besonders beim Erwärmen. Aus diesen Lösungen wird er unter gewöhnlichen Umständen durch Wasserzusatz in weissen

Flocken gefällt. Die Verbindung löst sich weiters in concentrirter Salpetersäure, und zwar wenn man vorsichtig erwärmt, ohne Entwicklung rother Dämpfe. Durch Wasserzusatz werden auch aus dieser Lösung weisse Flocken ausgeschieden. Der Körper schmilzt bei einer 200° C. übersteigenden Temperatur zu einer farblosen Flüssigkeit, welche, wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, sich bräunt und zersetzt. Er ist nicht flüchtig und liefert mit Brom, Salpetersäure, Acetylchlorid verschiedene Derivate, auf die ich später zurückkommen werde.

Bei den Versuchen, die Verbindung mit Ätzkali zu verschmelzen, zeigten sich Erscheinungen, welche mit den von Weselsky und Benedikt gemachten Angaben [1] nicht ganz übereinstimmen. Der Körper verhielt sich nämlich gegen das schmelzende Ätzkali anfangs völlig indifferent; er erweichte bei gesteigerter Temperatur, ballte sich zu einem Harzklumpen zusammen, welcher sich sodann bei fortgesetzter Temperaturerhöhung in Form einer schaumigen Masse über die Schmelze ausbreitete, zum Theil auch in derselben sich vertheilte und dabei einen intensiven aromatischen Geruch entwickelte. In diesem Stadium färbte sich das Kali etwas gelb. Wurde die Schmelzung jetzt unterbrochen, so liess sich nach dem Auflösen in verdünnter Schwefelsäure und durch Schütteln mit Äther eine sehr kleine Menge einer Substanz gewinnen, welche nach dem Abdunsten des Äthers in dem Glasschälchen in Form eines dünnen, radialstrahlig krystallinischen Überzuges zurückblieb. Neben der sehr unbedeutenden Quantität dieses Körpers, fand sich eine fast gleiche Menge einer gelben, amorphen Masse und in einigen Fällen einzelne mikroskopisch kleine, derbere Kryställchen.

Die Verschiedenheit der von mir gemachten Wahrnehmungen gegenüber den von Weselsky und Benedikt angegebenen Beobachtungen, welche beim Verschmelzen Paraoxybenzoësäure erhielten, erklärt sich, so scheint es mir, in durchaus befriedigender Weise durch die Verschiedenheit der verschmolzenen Präparate. Die Genesis des von mir benützten Glycyrretins findet sich im Vorstehenden; das von den genannten Forschern Angewendete war nach der Vorschrift von Gorup-Besanez, wie es scheint,

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft. 9. Jahrg. 1158.

aus käuflichem Glycyrrhizin gewonnen worden, also durch andere Bestandtheile der Süssholzwurzel stark verunreinigt.

In der That finden sich, wie ich zeigen werde, im käuflichen Glycyrrhizin Stoffe, welche beim Verschmelzen mit Ätzkali Paraoxybenzoësäure liefern.

Dass die Genannten zur Gewinnung des Glycyrretins käufliches Glycyrrhizin verwendeten, schliesse ich daraus, dass sie über eine vorgenommene Reinigung desselben, keine Angaben machen.

Für die Elementaranalyse wurde das Glycyrretin stets bei 100° im Vacuum getrocknet. Die Analyse ergab die folgenden Resultate:

Nummer der Analyse	Aufgewendete Substanzmenge	Erhaltene Mengen an			Beobachtet	
		Kohlendioxyd	Wasser	Stickstoff in CC.	Barometerstand	Temperatur
1	0·2730	0·7515	0·2390	—	—	—
2	0·3692	—	—	8·4	754	20
3	0·2410	0·6088	0·2105	—	—	—
4	0·3184	0·8846	0·2909	—	—	—
5	0·3355	0·9205	0·2885	—	—	—
6	0·3434	—	—	9·2	754	21
7	0·3439	—	—	9·2	742·6	13
8	0·3314	—	—	6·6	744	17
9	0·2971	—	—	7·4	725	13

Aus den erhaltenen analytischen Daten lässt sich als einfachster Ausdruck die Formel

$$\underline{C_{32}H_{49}NO_4}$$

rechnen.

Der Grad der Übereinstimmung zwischen den durch die Analyse gefundenen und den aus der Formel gerechneten Werthen lässt die folgende Zusammenstellung erkennen:

	Gefunden									
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	Mittel
Kohlenstoff.	75·07	—	74·77	75·77	74·83	—	—	—	—	75·11
Wasserstoff	9·73	—	9·70	10·13	9·50	—	—	—	—	9·76
Stickstoff . .	—	2·63	—	—	—	3·07	3·12	2·30	2·87	2·82

	Berechnet
Kohlenstoff.........	75·14
Wasserstoff	9·58
Stickstoff	2·73

Bei der Zersetzung des sauren glycyrrhizinsauren Ammoniums musste sich ausser den bis jetzt beschriebenen Spaltungsproducten naturnothwendigerweise auch Ammoniak abspalten.

Ich habe in der That dasselbe nicht allein nachgewiesen, sondern auch seiner Quantität nach bestimmt. Die diesbezüglichen Resultate finden sich in meiner ersten Abhandlung und sie zeigen eine mit den Forderungen der Theorie höchst befriedigende Übereinstimmung.

Wie das Ammoniak, so habe ich auch versucht, die übrigen von mir beobachteten Spaltungsproducte ihrer Quantität nach zu bestimmen. Bevor ich auf die dabei gemachten Wahrnehmungen eingehe, will ich die Erfahrungen mittheilen, welche ich sammeln konnte, wenn ich statt des sauren glycyrrhizinsauren Ammoniums die freie, unverbundene Glycyrrhizinsäure zur Spaltung verwendete. Derartige Versuche schienen mir in keiner Beziehung überflüssig. Die Zersetzung wurde durch verdünnte Schwefelsäure genau in der beim sauren glycyrrhizinsauren Ammon angegebenen Art ausgeführt und ich fand dabei auch die dort gemachten Wahrnehmungen bestätigt. Niemals konnte ich indessen beim Absättigen des die Parazuckersäure enthaltenden Filtrates mit kohlensaurem Baryt das Auftreten von alkalisch reagirenden Dämpfen constatiren oder überhaupt in der Flüssigkeit Ammoniak nachweisen, so dass dadurch, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Analyse des Glycyrretins, bewiesen ist, dass der in der Glycyrrhizinsäure enthaltene Stickstoff bei der Spaltung auch nicht zum Theil als Ammoniak entwickelt wird.

Die aus der Glycyrrhizinsäure erzielten Spaltungsproducte wurden genau in der oben beschriebenen Weise gereinigt, zeigten sodann die früher angegebenen Eigenschaften und ergaben bei der Analyse auch die entsprechenden Resultate, wie die folgenden Angaben beweisen.

Saurer parazuckersaurer Baryt. 0·1760 Grm. im Vacuum bei 78° getrockneter Substanz gaben 0·0745 Grm. Baryumsulfat,

woraus sich der Gehalt an Baryum zu 24·89% berechnet. Die Formel verlangt 24·68%.

Glycyrretin. Die Daten der verschiedenen, mit dem aus der Glycyrrhizinsäure dargestellten und bei 100° im Vacuum getrockneten Glycyrretine ausgeführten Analysen enthält die folgende Tabelle:

Nummer der Analyse	Angewendete Substanzmenge in Grm.	Erhaltene Mengen an			Beobachtet	
		Kohlendioxyd	Wasser	Stickstoff	Barometerstand	Temperatur
		in Grammen				
I.	0·2357	0·6451	0·2100	—	—	—
II.	0·3117	0·8581	0·2739	—	—	—
III.	0·3968	—	—	9·9	740	20°

Wie die nachstehende Zusammenstellung lehrt, stimmen die aus den analytischen Daten berechneten Zahlen mit den von der Formel verlangten gut überein.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Berechnet
Kohlenstoff...	74·64	75·07	—	75·14
Wasserstoff ..	9·89	9·76	—	9·58
Stickstoff	—	—	2·76	2·73

Ausser den angeführten Substanzen konnte ich bei der Zersetzung des sauren glycyrrhizinsauren Ammons, respective bei der Zersetzung der Glycyrrhizinsäure keine anderen Producte, also namentlich auch keinen Zucker nachweisen. Allerdings wurde von mir beim Reinigen des sauren parazuckersauren Baryts durch Ausfällen mit Alkohol eine Flüssigkeit erhalten, welche beim Abdestilliren und Abdunsten des Weingeistes einen dunkelbraun gefärbten, syrupösen Körper hinterliess, aus welchem beim Veräschen nur wenig Baryt erhalten wurde, der hiebei den Geruch nach verbranntem Zucker entwickelte, sich in Wasser sehr leicht löste, einen schwach süssen Geschmack besass, Fehling'sche Lösung leicht reducirte, kurz sich mehrfach wie eine traubenzucker-

haltende Substanz verhielt. Aber ein ganz ähnliches Verhalten zeigen, wie ich nachgewiesen habe, theils die Glycyrrhizinsäure, theils die Parazuckersäure und Reste dieser beiden Substanzen sind wohl die Veranlassung für das Eintreten der für die Glucose als charakteristisch hervorgehobenen Reactionen.

Den in diesem Falle allein entscheidenden Beweis, nämlich den Traubenzucker als solchen darzustellen, konnte ich nicht erbringen. Alle meine darauf gerichteten Bemühungen hatten keinen entsprechenden Erfolg.

Betrachtet man, gestützt auf die bisher ermittelten Thatsachen, als ausschliessliche Producte der Zersetzung der Glycyrrhizinsäure durch verdünnte kochende Schwefelsäure die Parazuckersäure und das Glycyrretin, so lässt sich die Spaltung durch eine einfache Gleichung dann ausdrücken, wenn man dem Glycyrretin statt der aus den Analysen gerechneten Zusammensetzung $C_{32}H_{49}NO_4$ die um 2 Atome Wasserstoff ärmere Formel $C_{32}H_{47}NO_4$ beilegt. Die Zersetzungsgleichung ist dann die folgende:

$$\underbrace{C_{44}H_{63}NO_{18}}_{\text{Glycyrrhizinsäure}} + 2\,H_2O = \underbrace{C_{32}H_{47}NO_4}_{\text{Glycyrretin}} + 2\,\underbrace{C_6H_{10}O_8}_{\text{Parazuckersäure}}$$

In wie weit eine solche Änderung der aus den Ergebnissen der Analyse abgeleiteten Glycyrretinformel thunlich und zulässig ist, wird aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich:

	Gefunden	$C_{32}H_{49}NO_4$	$C_{32}H_{47}NO_4$
Kohlenstoff	75·10	75·14	75·44
Wasserstoff	9·76	9·58	9·23
Stickstoff	2·82	2·73	2·75

Wenn nun auch die Abweichungen der der Formel $C_{32}H_{47}NO_4$ entsprechenden Werthe von den Resultaten der Analyse bedeutender sind, als jene der Formel $C_{32}H_{49}NO_4$ und obwohl ich im Allgemeinen der Auffassung zuneige, dass den Ergebnissen der Analyse zum Wenigsten keine geringere Bedeutung beigelegt werden darf, als den Zersetzungs- oder Umsetzungsgleichungen, so nehme ich

keinen Anstand, mich für die Formel $C_{32}H_{47}NO_4$ zu erklären, und das hauptsächlich darum, weil die Übereinstimmung zwischen den Forderungen dieser Formel und den analytischen Ergebnissen immer noch eine befriedigende ist und weil es bei so hochatomigen Körpern denn doch seine Schwierigkeiten hat, ihre Zusammensetzung aus den Ergebnissen der Analyse allein völlig richtig zu finden.

Die Prüfung der Richtigkeit obiger Gleichung versuchte ich nach dem Vorgange von Gorup-Besanez durch Ermittlung der Gewichtsmengen der sich bildenden Zersetzungsproducte aus gewogenen Mengen Glycyrrhizinsäure. Das Verfahren war im Allgemeinen das früher angegebene, nur dass als nothwendige Ergänzung die zur Zersetzung bestimmte Substanzmenge vor der Wägung sorgfältig bei 100° im Vacuum getrocknet wurde, wie denn auch das als Zersetzungsproduct resultirende Glycyrretin bei 100° getrocknet und gewogen wurde.

Die Versuche ergaben:

I. 1·891 Grm. Glycyrrhizinsäure lieferten 1·119 Grm. rohes Glycyrretin.

II. 1·355 Grm. Glycyrrhizinsäure gaben 0·791 Grm. Glycyrretin.

Bezogen auf 100 Gewichtstheile Glycyrrhizinsäure ergaben die Versuche:

	I.	II.	Mittel
Glycyrretin...	59·2	58·3	58·65

Die Gleichung $C_{44}H_{63}NO_{18} + 2\,H_2O = C_{32}H_{47}NO_4 + 2C_6H_{10}O_8$ verlangt 57% Glycyrretin.

Im Hinblick auf die Schwierigkeiten, welchen man bei der Ermittlung solcher Werthe bei der Zersetzung organischer Substanzen begegnet, kann die Übereinstimmung zwischen den Forderungen der Gleichung und den Ergebnissen der Versuche wohl als völlig befriedigend bezeichnet werden.

Dass von der Ermittlung des Gewichtes der Parazuckersäure abgesehen wurde, findet seine Rechtfertigung in den Eigenschaften der Substanz.

Durch das bisher Mitgetheilte kann ich wohl mit einiger Berechtigung annehmen, dass es mir gelungen ist, die Vorgänge bei der Zersetzung der Glycyrrhizinsäure klargelegt zu haben.

Nicht so glücklich war ich bei meinen Versuchen, die Natur des einen Spaltungsproductes, des Glycyrretins und dessen Stellung im chemischen System sicherzustellen.

Dieser Körper gehört in die Kategorie jener Substanzen, welche den heutigen Hilfsmitteln der Wissenschaft ausserordentliche Schwierigkeiten entgegensetzen. Ich werde im Nachstehenden dasjenige mittheilen, was ich durch eine grosse Anzahl von Experimenten über das Glycyrretin ermitteln konnte.

Diacetylglycyrretin. Wurde Glycyrretin mit Acetylchlorid erwärmt, so löste sich dasselbe unter Entwicklung reicher Mengen von Chlorwasserstoffsäure und es hinterblieb nach dem Abdestilliren des überschüssig angewendeten Chloracetyls eine braungefärbte gummiartige Masse, welche in Eisessig gelöst und filtrirt wurde. Aus dem Filtrat schied sich das Acetylproduct des Glycyrretins in Form einer kreideweissen, undeutlich krystallinischen Masse in nicht sehr reichlicher Menge aus, welche mit Eisessig und Alkohol weiter gereinigt, bei 100° im Vacuum getrocknet und analysirt wurde.

I. 0·2928 Grm. Substanz gaben 0·7772 Grm. Kohlendioxyd und 0 2458 Grm. Wasser.

II. 0·2545 Grm. Substanz lieferten 0·6754 Grm. Kohlendioxyd und 0.2108 Grm. Wasser.

Nach diesen analytischen Ergebnissen ist der Körper, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, Diacetylglycyrretin.

	Gefunden I.	Gefunden II.	$C_{32}H_{45}NO_4(C_2H_3O)_2$
Kohlenstoff	72·37	72·37	72·94
Wasserstoff....	9·32	9·20	8·60

Der Körper schmilzt bei 217°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Unter dem Mikroskop erscheint er in Aggregaten undeutlich entwickelter Krystallindividuen.

Wie der Versuch lehrte, erhält man dieselbe Substanz von der angegebenen Zusammensetzung und den angeführten Eigenschaften, wenn man das Glycyrretin mit Essigsäureanhydrid behandelt.

Mononitroglycyrretin. Bei der Einwirkung concentrirter reiner Salpetersäure auf Glycyrretin unter mässiger Erwärmung löste sich der Körper ohne merkliche Gasentwicklung, und beim darauffolgenden Verdünnen mit Wasser fiel in fast rein weissen Flocken eine Substanz heraus, welche, wie die Analyse zeigte, das Mononitroproduct des Glycyrretins darstellt. Die Verbindung wurde noch leichter in der Art erhalten, dass man das Glycyrretin in möglichst wenig Eisessig löste, zu der Lösung das mehrfache Volumen concentrirter Salpetersäure hinzufügte, durch einige Zeit mässig erwärmte u. s. w.

Die Reinigung des Körpers wurde durch wiederholtes Auflösen in Alkohol, Filtriren der alkoholischen Lösung und Ausfällen mit Wasser bewerkstelligt. Krystallisirt konnte die Substanz nicht erhalten werden. Sie erscheint im reinen trockenen Zustande als ein fast reinweisses Pulver, welches sich leicht in Eisessig und in Alkohol, nicht aber in Wasser löst, beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt, sich entzündet und ruhig abbrennt.

Die Analyse der im Vacuum bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

I. Bei der Verbrennung von 0·2475 Grm. der Verbindung wurden 0·6224 Grm. Kohlendioxyd und 0·1916 Grm. Wasser erhalten.

II. 0·2721 Grm. Substanz lieferten bei 742 Mm. Barometerstand und 18° C. Temperatur 12·8 CC. Stickstoff.

Bezogen auf 100 Gewichtstheile Substanz ergibt das

	Gefunden I.	Gefunden II.	$C_{32}H_{46}(NO_2)NO_4$
Kohlenstoff....	68·58	—	69·31
Wasserstoff ...	8·60	—	8·31
Stickstoff	—	5·29	5·05

Wurde das Glycyrretin mit Salpetersäure bei Kochhitze andauernd behandelt, so trat reichliche Entwicklung von Unter-

salpetersäure zunächst ein. Wurde das Kochen genügend lange fortgesetzt, so konnte durch Wasserzusatz nichts mehr gefällt werden. Nach dem Absättigen mit Baryumcarbonat, Eindampfen zur Trockniss wurde durch Extraction des Rückstandes mit Alkohol eine Substanz erhalten, welche nach den Ergebnissen der Analyse und nach anderweitigen Beobachtungen als ein Gemenge verschiedener Producte betrachtet werden muss. Aus dem Umstande, dass der Körper beim Erhitzen auf dem Platinbleche mit grosser Lebhaftigkeit verbrennt, kann vielleicht geschlossen werden, dass sich in dem Gemenge auch mehrfach nitrirte Producte vorfinden.

Bromglycyrretin. Ein flüchtiger Versuch hatte gelehrt, dass Brom auf in Eisessig gelöstes Glycyrretin einwirkt. Um die hiebei entstehenden Producte zu erhalten, wurde Glycyrretin in einer nicht zu grossen Menge Eisessig gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt, und in diese durch Eisessig verdünntes Brom eingetropft. Es entwickelte sich Bromwasserstoffsäure und zum Schluss entwich mit dieser Brom als solches. In diesem Moment wurde die Operation unterbrochen. In einigen Fällen hatte sich schon während der Bromirung ein weisser Niederschlag gebildet, der in anderen Fällen erst beim längeren Stehen der Flüssigkeit unter einer Glocke über Kalk entstand. Derselbe wurde durch Filtration mit einer Wasserstrahlpumpe und unter Benützung eines Leinwandfilterchens von der Flüssigkeit getrennt, zwischen Leinwand und Papier kräftig gepresst und durch Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt. Die Verbindung repräsentirte nach dieser Reinigung ein deutlich mikrokrystallinisches, fast farbloses Pulver ohne Geruch und Geschmack. Sie ist unlöslich in kaltem, wie in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Eisessig, doch ziemlich leicht löslich in siedendem Chloroform. Der Körper schmilzt erst bei hoher Temperatur und ist nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Wie die folgenden analytischen Daten beweisen, kommt ihm die Formel

$$C_{32}H_{43}Br_4NO_4$$

zu.

I. 0·2709 Grm. bei 100° im Vacuum getrocknete Substanz gaben 0·4302 Grm. Kohlendioxyd und 0·1337 Grm. Wasser.

II. Bei Benützung von 0·1476 Grm. Substanz wurden 0·1306 Grm. Bromsilber erhalten.

Hieraus berechnet sich:

	Gefunden I.	Gefunden II.	$C_{32}H_{43}Br_4NO_4$
Kohlenstoff....	46·63	—	46·55
Wasserstoff....	5·48	—	5·21
Brom.........	—	37·65	38·79

Die vom Tetrabromglycyrretin getrennte Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade bis zur Trockniss abgedampft und der Rückstand mit heissem Alkohol ausgezogen. Hiebei löste sich die grösste Menge desselben zu einer gelb gefärbten Flüssigkeit, welche zur Abscheidung einer kleinen Menge in derselben suspendirten Harzes nach dem völligen Erkalten filtrirt wurde.

Die Lösung wurde mit Wasser fractionirt gefällt und das Auflösen in Alkohol mit darauffolgender Fällung mehrfach wiederholt. Schliesslich wurde als Hauptproduct eine gelblichweisse, amorphe, bröckelige Masse erhalten, welche sich nicht in Wasser, wohl aber, und zwar mit Leichtigkeit in Alkohol und Eisessig löste.

Die Ergebnisse mehrerer Analysen sprechen dafür, dass die Substanz ein Gemenge von Mono- und Bibromglycyrretin darstellt. Versuche, diese beiden Verbindungen zu trennen, lieferten kein befriedigendes Resultat.

Zur weiteren Charakteristik des Glycyrretins habe ich versucht, ausser den in Vorstehendem beschriebenen, noch andere seiner Derivate zu erhalten. Brachten mich die hiebei erzielten Resultate dem angestrebten Ziele auch nicht wesentlich näher, so glaube ich gleichwohl meine hiebei gemachten Beobachtungen hier mittheilen zu sollen.

In Eisessig gelöstes Glycyrretin wurde nahe beim Siedepunkt des Lösungsmittels mit in Eisessig gelöster Chromsäure behandelt. Hiebei ging die gelbe Farbe der Chromsäurelösung rasch in Grün über und es entwickelte sich eine reichliche Menge von Kohlendioxyd. Die Kohlensäureentwicklung wurde allmälig

träger, ohne indessen ganz aufzuhören und in demselben Maase wuchs die Zeit, welche erforderlich war, um die nach jedem neuerlichen Chromsäurezusatz gelbgrüne Farbe der Flüssigkeit in das satte Grün der Chromoxydverbindungen überzuführen.

Wurde die Operation nach Beginn der trägeren Kohlensäureentwicklung unterbrochen, und die Lösung mit Wasser stark verdünnt, so schied sich meistens, aber nicht immer, ein weisser, flockiger Niederschlag aus. Von welchen Momenten die Bildung des Niederschlages abhängig ist, darüber kann ich mir ein bestimmtes Urtheil nicht bilden, obwohl ich auf die diesbezüglichen Versuche relativ viel Material verwendet habe und bemüht war, stets unter denselben Umständen zu operiren.

Gleichgiltig nun, ob eine Ausscheidung sich gebildet hatte oder nicht, wurde die stark verdünnte Flüssigkeit allemal mit Äther geschüttelt, die ätherische Lösung von der wässerigen Flüssigkeit mittelst des Scheidetrichters getrennt, durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt und der Äther abdestillirt. Es hinterblieb ein durchscheinender, fadenziehender, harzartiger Rückstand von gelblichgrüner Farbe. Die Farbe war bedingt durch einen Rest von Chromoxyd, welcher dem Körper hartnäckig anhaftete und ihm durch Auflösen in Äther und andauerndes Schütteln mit sehr verdünnter Schwefelsäure entzogen wurde. Zur weiteren Reinigung wurde sodann die Substanz in Alkohol gelöst, die alkoholische Lösung mit einer weingeistigen Bleizuckerlösung so lange als ein Niederschlag entstand, versetzt, filtrirt, im Filtrat das überschüssig zugesetzte Blei durch Schwefelwasserstoff und Filtration entfernt, und der Alkohol theils durch Destillation, theils durch Abdampfen beseitigt. Es hinterblieb nun eine schwach gelb gefärbte klebrige, harzartige Masse, welche beim längeren Stehen hart und spröde wurde. Wurde die noch weiche Substanz mit Wasser überschichtet, so trübte sie sich, wurde opalartig und rasch spröde, so dass sie unter einer Schichte von destillirtem Wasser zu einem weissen Pulver zerrieben werden konnte.

Die Analyse der im Vacuum bei 100° getrockneten Substanz ergab das Folgende:

I. 0·3340 Grm. lieferten 0·8734 Grm. Kohlendioxyd und 0·2573 Grm. Wasser.

II. 0·3141 Grm. gaben 0·8266 Grm. Kohlendioxyd und 0·2475 Grm. Wasser.

III. Von 0·3120 Grm. wurden 7·3 CC. Stickstoff bei 738 Mm. Barometerstand und 16° C. Temperatur erhalten.

Aus diesen Daten lässt sich die Formel

$$C_{32}H_{47}NO_6$$

berechnen, für welche Formel die analytischen Daten freilich nur in theilweise befriedigender Weise stimmen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	Gefunden				$C_{32}H_{47}NO_6$
	I.	II.	III.	Mittel	
Kohlenstoff....	71·32	71·76	—	71·54	70·90
Wasserstoff....	8·56	8·75	—	8·65	8·68
Stickstoff.....	—	—	2·60	2·60	2·59

Eine bessere Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Analyse und der Formel zeigt sich, wenn man den Wasserstoff der letzteren um 2 Atome vermindert. Indessen werde ich Daten bringen, welche es wahrscheinlich machen, dass die erstere Formel die richtigere ist.

Man erhält nämlich eine dem eben beschriebenen Präparate durchaus ähnliche Substanz durch Oxydation des Glycyrretins mit Kaliumpermanganat. Die Oxydation verlief ohne sonderlich auffällige Erscheinungen in der beim Kaliumpermanganat gewöhnlichen Art. Die Entfärbung der Chamäleonlösung erfolgt ziemlich leicht, doch scheint es mir, dass sich nicht so viel Kohlendioxyd entwickelte, wie bei der Oxydation mit Chromsäure. Für die Beendigung der Operation besitzt man hier weniger noch als bei der Chromsäure, einen besonders markirten Anhaltspunkt. Doch scheint es, dass eine zu weit gehende Oxydation mehr die Quantität als die Qualität der oxydirten Producte beeinflusst. Die oxydirte Masse wurde mit Wasser verdünnt, mit Äther ausgeschüttelt etc., kurz in der bei der Oxydation mit Chromsäure angegebenen Art das Oxydationsproduct gewonnen und gereinigt. Zur völligen Reinigung wurde indessen noch folgendes Verfahren eingehalten.

Der harzige Körper wurde in einer nicht zu grossen Menge von heissem Alkohol gelöst, in ein kleines Bechergläschen filtrirt,

dieses mit einem Uhrgläschen lose bedeckt und sich selbst überlassen. Bei der sehr langsamen Verdunstung des Alkohols schieden sich anfangs an den Gefässwänden haftende weisse Flöckchen von fast krystallinischem Aussehen ab, welche sich nur kurze Zeit vermehrten.

Die Flüssigkeit wurde nun neuerlich filtrirt und mit Papier bedeckt, sich selbst überlassen. Es bildete sich nun eine reichliche Menge eines bräunlich gelben, harzigen Bodensatzes, bedeckt von einem sehr verdünnten Weingeist, aus welchem sich bei Wasserzusatz nur sehr wenig ausschied. Der verdünnte Weingeist wurde abgegossen, der harzige Bodensatz in möglichst wenig Weingeist gelöst, durch ein kleines Filterchen filtrirt und im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft. Der Körper bildete nun eine durchscheinende harzige Masse, mit all den Eigenschaften, welche ich von dem mittelst Chromsäure dargestellten Oxydationsproducte angegeben habe.

Die Ergebnisse der Analyse sprechen für die Formel

$$C_{32}H_{47}NO_6$$

also für diejenige, welche ich für die wahrscheinlichere des mit Chromsäure gewonnenen Productes bezeichnet habe.

0·2822 Grm. bei 100° im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·7263 Grm. Kohlendioxyd und 0·2253 Grm. Wasser.

Das entspricht

	Gefunden	$C_{32}H_{47}NO_6$
Kohlenstoff . . .	70·20	70·90
Wasserstoff . . .	8·87	8·68

Versuche, durch trockene Destillation, durch Destillation mit Zinkstaub, durch Behandeln mit Phosphorchlorid, mit trockenem Salzsäuregas etc. auf für das Glycyrretin charakteristische Zersetzungsproducte zu kommen, gaben kein befriedigendes Resultat und das wohl zum Theil darum, weil mir das ziemlich schwierig zu erhaltende Glycyrretin in entsprechender Menge nicht zur Verfügung stand.

Wie ich früher schon bemerkt habe, gelang es mir in dem käuflichen Glycyrrhizin ammoniakale ausser dem glycyrrhizinsauren Ammon noch andere Stoffe aufzufinden, die ich nun beschreiben will.

Glycyrrhizinbitter.

Wie ich in meiner ersten Abhandlung über das Glycyrrhizin angegeben habe, wurde das saure glycyrrhizinsaure Ammon zum Schlusse durch wiederholtes Umkrystallisiren aus starkem Weingeist gereinigt. Wenn ich nun aus den hiebei erzielten Mutterlaugen den Alkohol abdestillirte, so wurde ein schwach gelbbraun gefärbter gummiartiger Körper erhalten, der einen anfangs süssen, hinterher aber intensiv bitteren, lang anhaftenden Geschmack besass. Aus dieser Substanz konnte ich durch Auflösen in nicht zu viel starkem, kochendem Alkohol eine kleine Menge krystallisirtes, saures-, glycyrrhizinsaures Ammon gewinnen während in der jetzt resultirenden Mutterlauge ein Körper hinterblieb, welcher beim Abdunsten des Weingeistes sich wieder gummiartig absonderte und jetzt aber kaum mehr den anfangs süssen Geschmack zeigte, sondern fast sofort sehr intensiv bitter schmeckte.

Um den Bitterstoff rein zu erhalten, wurde der Rückstand in wenig Alkohol gelöst und mit dem mehrfachen Volumen Äther nach und nach versetzt. Durch den Ätherzusatz entstand eine flockige Ausscheidung, wie sich zeigte, bedingt durch einen letzten Rest von saurem glycyrrhizinsaurem Ammon. Das Glycyrrhizinbitter blieb im Äther-Alkohol fast vollständig gelöst, vorausgesetzt, dass der Äther in nicht übergrosser Menge angewendet wurde. Man erkennt die völlige Abscheidung des sauren glycyrrhizinsauren Ammon ziemlich gut daran, dass eine neue Äthermenge, wenn die Ammonverbindung abgeschieden ist, nur noch eine schwache Trübung in der Flüssigkeit hervorruft. War dieser Moment eingetreten, so wurde die Flüssigkeit durch ein trockenes Faltenfilterchen gegossen, im Filtrat Äther und Alkohol möglichst vollständig abdestillirt und mit dem erzielten Rückstande die ganze Reinigung mehrmals wiederholt.

Die Substanz stellt im reinen Zustande eine sehr schwach bräunlichgelbe, leicht zerreibliche, amorphe Masse dar, welche

beim Zerreiben stark elektrisch wird. Sie erweicht, mit Wasser erwärmt, harzartig und geht zum sehr kleinen Theil in Lösung. Die heisse Lösung trübt sich beim Abkühlen.

Setzt man das Erwärmen mit Wasser bei Kochhitze einige Zeit fort, so wird ein Theil der Substanz in Form sehr kleiner Tröpfchen und Flöckchen im Wasser suspendirt, wodurch die Flüssigkeit ein milchiges Aussehen erhält und durch Filtration selbst nach dem vollständigen Erkalten kaum ein klares Filtrat liefert. Die Verbindung ist gut löslich in Äther-Alkohol und Eisessig, aber schwer löslich in reinem Äther. In einer sehr verdünnten Lösung von Natriumcarbonat löst sich der Körper leicht und rasch. Die Lösung ist hellgelb gefärbt, und diese Färbung vielleicht durch eine Spur eines anderen Bestandtheiles der Süssholzwurzel, auf den ich später komme, bedingt. Auf die Zunge gebracht, scheint der Körper im ersten Augenblick fast geschmacklos, später wird der Geschmack schwach bittersüss, um sodann intensiv widerlich bitter und lang anhaftend zu werden. In der wässerigen Lösung erzeugt salzsaures Platinchlorid eine geringe Menge eines hellgelben, flockigen, in Weingeist löslichen Niederschlages. Eine Fällung bewirkt Phosphormolybdänsäure, doch bildet sich der Niederschlag erst nach einiger Zeit. Gerbsäure macht die Lösung trübe. In der alkoholischen Lösung erzeugt eine weingeistige Bleizuckerlösung eine reichliche Menge eines weissen flockigen Niederschlages. Ich habe die letztere Thatsache benützt, um die Substanz, wenn möglich, noch weiter zu reinigen, indem ich den mit Äther und Alkohol gereinigten Körper in Alkohol löste, die Lösung mit einer weingeistigen Bleizuckerlösung so lange versetzte, als ein Niederschlag entstand, diesen auf einem Leinwandfilter sammelte und stark presste. Der Pressrückstand wurde mit Alkohol abgeschlemmt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, vom Schwefelblei filtrirt u. s. w.

Das so gereinigte Product stimmt in allen wesentlichen Eigenschaften mit dem durch Alkohol und Äther allein gereinigten Präparate vollständig überein und auch bei der Analyse beider Producte ergaben sich keine Verschiedenheiten, wie die folgenden Angaben beweisen:

Nummer der Analyse	Aufgewendete Substanz in Grm.	Erhaltene Mengen			Beobachtet	
		Kohlendioxyd in Grm.	Wasser in Grm.	Stickstoff in Grm.	Barometerstand	Temperatur
1*[1]	0·2872	0·6386	0·2073	—	—	—
2*	0·3409	—	—	5·9	748	22
3	0·2806	0·6235	0·2036	—	—	—
4	0·3662	—	—	6·4	743	22

Aus den analytischen Daten lässt sich die Formel

$$C_{36}H_{57}NO_{13}$$

ableiten. Die Übereinstimmung zwischen den Resultaten der Analyse und den aus der Formel abgeleiteten Zahlen ist eine sehr befriedigende.

	Gefunden I.	II.	III.	IV.	Mittel	$C_{36}H_{57}NO_{13}$
Kohlenstoff...	60·64	—	60·58	—	60·61	60·76
Wasserstoff...	8·02	—	8·05	—	8·04	8·02
Stickstoff....	—	1·92	—	1·93	1·93	1·93

Bei den Versuchen, Derivate des Bitterstoffes darzustellen, musste ich mich, mit Rücksicht auf das nicht sehr reiche Material, welches mir zur Verfügung stand, auf Weniges beschränken und ist auch dieses Wenige selbst keineswegs befriedigend.

Wie ich oben angegeben habe, konnte das Glycyrrhizinbitter aus alkoholischer Lösung durch eine weingeistige Bleizuckerlösung gefällt werden. Dieser Bleiniederschlag, mit Weingeist gewaschen, gepresst, getrocknet und zerrieben, stellt eine weisse, amorphe Masse dar, welche sich weder in kaltem noch in siedendem Wasser, und ebensowenig in Weingeist merklich löst. Ich habe

---

[1] Die mit einem * bezeichneten Analysen beziehen sich auf Substanzen, welche ohne Anwendung von Bleizucker, die anderen hingegen auf ein Präparat, welches mit Zuhilfenahme von Bleizucker gereinigt worden waren. In allen Fällen wurde die Substanz für die Analyse bei 100° im Vacuum getrocknet.

die Bleimengen in Präparaten verschiedener Darstellung bestimmt. Die gewonnenen Resultate weichen indessen nicht unerheblich von einander ab, so dass ich es unterlasse, dieselben hier anzuführen. Trotz der constatirten Differenzen in den analytischen Daten scheint mir indessen das eine festgestellt, dass man es nämlich in dem Glycyrrhizinbitter mit einer mehrbasischen schwachen Säure zu thun hat.

Acetylchlorid wirkt ohne Frage auf das Glycyrrhizinbitter ein; es gelang mir indessen nicht, aus dem nach dem Abtreiben des überschüssig angewendeten Acetychlorids hinterbleibenden amorphen Rückstand krystallisirtes oder überhaupt nur ein Product abzuscheiden, welches für die Analyse brauchbar gewesen wäre.

Versuche, das Glycyrrhizinbitter durch Mineralsäuren, durch Verschmelzen mit Ätzkali etc. zu spalten, lieferten wohl zum Theil darum kein befriedigendes Resultat, weil es mir, wie gesagt, an genügendem Materiale fehlte.

Glycyrrhizinharz.

Die Eisenessiglaugen von der Gewinnung und ersten Reinigung des sauren glycyrrhizinsauren Ammons aus dem käuflichen Glycyrrhizin ammoniacale wurden vereinigt und der Eisessig zum grössten Theile im Vacuum aus dem Wasserbade abdestillirt, die rückständige, noch heisse, dickflüssige, tief schwarzbraune Masse in eine Porzellanschale mit flachem Boden gebracht und auf dem Wasserbade unter fleissigem Umrühren zur möglichst vollständigen Verflüchtigung der noch vorhandenen Essigsäure durch mehrere Tage erwärmt. Schliesslich resultirte eine in der Hitze fadenziehende, zähe, in der Kälte spröde, braunschwarze Masse, welche zerrieben wurde und sodann ein braunes Pulver darstellte. Dieses wurde in einen geräumigen Kochkolben gebracht, mit hochgradigem Alkohol überschichtet, der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden und sein Inhalt durch Erwärmen auf dem Wasserbade während mehrerer Stunden in gelindem Sieden

erhalten. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wurde diese durch ein Filter gegossen, und das Auskochen des Rückstandes so oft wiederholt, als sich der Alkohol dabei noch dunkelbraun färbte. Die alkoholischen Flüssigkeiten wurden vereinigt, der Alkohol abdestillirt und der schwarze harzige Rückstand nun mit käuflichem, absolutem Alkohol in der früher angegebenen Art ausgekocht. Ein Theil des Harzes blieb hiebei ungelöst; derselbe wurde durch Filtration getrennt und das alkoholische Filtrat mit Wasser fractionirt gefällt. Das zuerst sich Ausscheidende wurde beseitigt und hierauf so viel Wasser hinzugesetzt, dass die wiedergeklärte Flüssigkeit durch neue Wassermengen nicht mehr getrübt wurde. Nach mehrtägigem Stehen im bedeckten Glasgefässe hatten sich die rothbraunen Harzflocken auf dem Boden des Gefässes zu einem Kuchen vereinigt, welcher von der fast goldgelben, schwach weingeistigen Flüssigkeit bedeckt war.

Die wässerige Flüssigkeit wurde abgegossen und es konnte derselben durch Ausschütteln mit Äther eine nicht sehr grosse Menge eines harzigen Körpers entzogen werden, welcher in allen Stücken dem harzigen Bodensatz, der durch Wasserzusatz abgeschieden worden war, glich, wesshalb er mit diesem vereinigt wurde.

Zur weiteren Reinigung habe ich das Harz mit Wasser unter Zusatz von Natriumcarbonat bis zur vollständigen Lösung in einer Porzellanschale gekocht. Die Menge des kohlensauren Natrons braucht nur eine sehr geringe zu sein. Die Lösung wurde nach längerem Stehen filtrirt, eine Operation, welche sehr zeitraubend war, weil sich das Filter durch eine schleimige Substanz rasch verlegte. In der filtrirten, tief goldgelben Flüssigkeit wurde das Harz durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure ausgeschieden, die wässerige Flüssigkeit, nachdem sich die Flocken auf dem Boden des Gefässes zu einem Kuchen vereinigt hatten, abgegossen, der Harzkuchen wiederholt mit Wasser durchgeknetet, hierauf in Weingeist gelöst und mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung so lange versetzt, als etwas gefällt wurde. Der hiebei sich bildende Niederschlag wurde durch Filtration getrennt und für sich weiter untersucht. Ich will denselben mit *B* bezeichnen.

Das weingeistige Filtrat wurde durch Schwefelwasserstoff vom Bleiüberschuss befreit, der Akohol nach der Entfernung des

Schwefelbleies zum Theil abdestillirt und in der Flüssigkeit das Harz durch Wasserzusatz vollständig gefällt.

Das Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser wurde noch einige Male wiederholt, um einen Rest eines in Alkohol schwer löslichen Körpers abzuscheiden und die etwa vorhandene Essigsäure und Schwefelsäure möglichst vollständig zu entfernen.

Schliesslich wurde der durch Wasser gefällte Harzkuchen in einer Reibschale mit Wasser zu einem Schlamm abgerieben, dieser auf einem Filter gesammelt, mit Wasser sehr gut gewaschen, in Alkohol gelöst, filtrirt und der Alkohol auf dem Wasserbade abgedunstet.

Der Körper repräsentirt nun ein schwarzbraunes, glänzendes Harz, welches in dünnen Lagen das Licht mit gelber, in etwas dickerer Schicht mit röthlichbrauner Farbe durchlässt, vollkommen geschmack- und geruchlos ist, sich in Wasser nicht löst, aber leicht durch Alkohol und Eisessig zu dunklen Flüssigkeiten gelöst wird. Beim Erwärmen auf dem Platinblech erweicht der Körper, schmilzt, verbreitet bei steigender Temperatur einen aromatischen Geruch, entzündet sich und verbrennt mit russender Flamme unter Hinterlassung einer ziemlich schwer verbrennlichen Kohle. Bei der vollständigen Verbrennung verbleibt nicht eine Spur von Asche.

Erwärmt man die durch verdünntes kohlensaures Natron erzielte Lösung andauernd mit Natriumamalgam an einem Rückflusskühler, so wird die goldgelb gefärbte Flüssigkeit vollständig entfärbt, und wenn man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure sauer macht, scheidet sich ein fast farbloses Harz aus, welches in seinen Eigenschaften indessen wenig verschieden ist von der ursprünglichen Substanz.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·3154 Grm. Substanz lieferten 0·6396 Grm. Kohlendioxyd und 0·2040 Grm. Wasser.

Das entspricht einem Gehalt von 55·31% Kohlenstoff und 7·18% Wasserstoff.

Aus diesen Daten eine Formel zu rechnen, unterlasse ich aus naheliegenden Gründen.

Von den Zersetzungen, welche ich mit dem Körper versuchte, will ich sein Verhalten gegen schmelzendes Ätzkali allein ausführlich besprechen, weil die Ergebnisse dieses Versuches, wie ich schon angedeutet habe, die Differenzen vollständig beheben, die in Beziehung auf das Verhalten des Glycyrretins gegen schmelzendes Ätzkali zwischen den Angaben von Weselsky und Benedikt und den von mir gemachten Wahrnehmungen bestehen.

Beim Erhitzen des Körpers mit der drei- bis vierfachen Menge Ätzkali und etwas Wasser in einer Silberschale löste er sich; nach einiger Zeit schied sich an der Oberfläche Harz aus, während die Kalischmelze schön goldgelb gefärbt erschien. Bei fortdauernd gesteigerter Temperatur ging das Goldgelb der Schmelze in viel weniger intensives Bräunlichgelb über, das Harz an der Oberfläche wurde zäher, es entwickelten sich aromatisch riechende Dämpfe in reichlicher Menge und sodann Wasserstoff, das Feuer wurde nun abgestellt, die Schmelze durch Eintauchen der Schale in kaltes Wasser gekühlt und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, wobei sich der Geruch nach Fettsäuren intensiv entwickelte.

Beim Zusatz der Schwefelsäure hatte sich eine reiche Menge eines bröckeligen spröden Harzes abgeschieden, dessen Untersuchung ich nach einigen vergeblichen Versuchen aufgegeben habe. Von diesem wurde die wässerige Lösung durch Filtration getrennt und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt.

Beim Destilliren der von der wässerigen Flüssigkeit getrennten ätherischen Lösung hinterblieb eine nicht unbeträchtliche Menge eines braunen, harzigen Körpers, welcher mit Wasser ausgekocht, mit etwas Bleizucker geputzt und neuerlich mit Äther ausgeschüttelt wurde.

Der beim Abdestilliren des Äthers hinterbleibende Rückstand löste sich in heissem Wasser zu einer fast ganz klaren, etwas braun gefärbten Flüssigkeit. Dieselbe wurde durch ein kleines nasses Filterchen noch heiss in eine kleine Glasschale filtrirt und zum Krystallisiren hingestellt.

Nach nicht sehr langer Zeit bildeten sich etwas braun gefärbte, solide Krystalle von prismatischem Habitus, welche sich ziemlich rasch vermehrten. Sie wurden nach mehreren Tagen

von der Mutterlauge getrennt, durch Auflösen in heissem Wasser, Reinigen mit etwas Bleizuckerlösung und Thierkohle möglichst vollständig entfärbt und untersucht.

Die Krystalle zeigen lebhaften Glasglanz, verwittern beim Liegen an der Luft etwas und vollständig beim Trocknen im Wasserbade.

Der Schmelzpunkt der im Wasserbade getrockneten Krystalle wurde durch mehrere gut übereinstimmende Versuche zu 207° C. (uncorr.) ermittelt, woraus der corrigirte Schmelzpunkt zu 211° C. berechnet werden konnte.

Die Analyse ergab das Folgende:

I. 0·2617 Grm. lufttrockene Substanz verlor beim Trocknen bei 100° im Vacuum 0·0302 Grm. Wasser.

II. 0·2315 Grm. bei 100° im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·5155 Grm. Kohlendioxyd und 0·0973 Grm. Wasser.

Der Körper enthält demnach im lufttrockenen Zustande 11·54% Wasser und nach dem Trocknen bei 100° 60·73% Kohlenstoff und 4·67% Wasserstoff; das sind Zahlen, welche der Paraoxybenzoësäure vollständig entsprechen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	Gefunden	$C_7H_6O_3+H_2O$
Wasser....	11·54	11·54

	Gefunden	$C_7H_6O_3$
Kohlenstoff...	60·73	60·87
Wasserstoff...	4·67	4·35

Es ist überflüssig zu erwähnen, dass der Körper auch gegen Eisenchlorid das Verhalten der Paraoxybenzoësäure zeigt.

Der mit *B* bezeichnete Bleiniederschlag wurde in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Schwefelblei filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Trockniss eingedampft.

Die Untersuchung ergab, dass der in Wasser lösliche dunkle Rückstand Reste der im Vorstehenden beschriebenen Bestandtheile der Süssholzwurzel und, wie es scheint, einen Eisenchlorid grünenden Gerbstoff, den ich nicht weiter untersuchte, enthielt.

Zum Schlusse will ich die Resultate der zweiten Abhandlung über das Glycyrrhizin in ähnlicher Art, wie ich es bei meiner ersten Publication über diesen Gegenstand gethan habe, in den folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Die Glycyrrhizinsäure zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Parazuckersäure und Glycyrretin. Zucker wurde unter den Spaltungsproducten nicht gefunden.

2. Die Parazuckersäure ist von der gewöhnlichen Zuckersäure dadurch unterschieden, dass sie, im Gegensatz zu der letzteren, kein krystallisirbares Salz liefert.

3. Das reine Glycyrretin ist ein krystallinischer, fast indifferenter, stickstoffhaltiger Körper, welcher mit Brom, Salpetersäure, Acetylchlorid wohlcharakterisirte Producte gibt, beim Verschmelzen mit Ätzkali aber keine Paraoxybenzoësäure liefert.

4. Ausser der Glycyrrhizinsäure wurden als Bestandtheile des käuflichen Glycyrrhizin ammoniacale ermittelt:

a) Das amorphe Glycyrrhizinbitter, eine intensiv bitter schmeckende Substanz, welche Stickstoff enthält und sich im käuflichen Präparat allem Anscheine nach nur in untergeordneter Menge findet;

b) das dunkelbraune, in Alkohol und alkalisch reagirender wässeriger Flüssigkeit mit sattgelber Farbe lösliche Glycyrrhizinharz, das sich mit Ätzkali verschmelzen lässt und hiebei neben einer harzigen Ausscheidung, verschiedene flüchtige Fettsäuren, und Paraoxybenzoësäure liefert.

Brünn, Laboratorium der allgem. Chemie im Juli 1879.

Über Kettenbrüche.

Von L. Gegenbauer.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1879.)

Entwickelt man die nach ganzen negativen Potenzen von x fortschreitende Function $f(x)$ in einen Kettenbruch, dessen Partialzähler sämmtlich —1 sind, und bezeichnet die Partialnenner, Näherungszähler, Näherungsnenner und Restfunctionen dieser Entwicklung mit $g_\varkappa(x)$, $\varphi_\varkappa(x)$, $\psi_\varkappa(x)$, $f_\varkappa(x)$, so hat man die Relation:

$$\begin{vmatrix} \psi_\varkappa(x), & \psi_\lambda(x) \\ \varphi_\varkappa(x), & \varphi_\lambda(x) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} f_{\varkappa+1}(x), & f_{\lambda+1}(x) \\ \psi_\varkappa(x), & \psi_\lambda(x) \end{vmatrix}.$$

Da die Grade der Functionen $g_\varkappa(x)$, $\varphi_\varkappa(x)$, $\psi_\varkappa(x)$, $f_\varkappa(x)$ bezüglich $n_\varkappa - n_{\varkappa-1}$, $n_\varkappa - n_1$, $n_\varkappa$, $-n_\varkappa$ sind, so folgt aus dieser Gleichung:

1. Die beiden Producte $f_{\varkappa+1}(x)\,\psi_\lambda(x)$ und $f_{\lambda+1}(x)\,\psi_\varkappa(x)$ enthalten dieselben negativen Potenzen von x.

2. Die Determinante: $\psi_\varkappa(x)\,\varphi_\lambda(x) - \psi_\lambda(x)\,\varphi_\varkappa(x)$ ist eine ganze Function von x vom Grade $n_\varkappa - n_{\lambda+1}$ oder $n_\lambda - n_{\varkappa+1}$, je nachdem $\varkappa \gtrless \lambda$ ist.

3. Es ist:

$$[f_r(x)\,\psi_r(x)]_{x^0} = 1\,, \quad [f_r(x)\,\psi_r(x)]_{x^m} = o\; [m > 0].$$

Es sei $F(x)$ eine nach ganzen positiven Potenzen von x fortschreitende Function, welche sich innerhalb eines gewissen Bereiches in eine nach den Näherungsnennern $\psi_\varkappa(x)$ fortschreitende Reihe:

$$F(x) = \sum_\mu A_\mu\, \psi_\mu(x)$$

entwickeln lässt und es sollen die Coëfficienten dieser Entwicklung gefunden werden.

Zunächst ist klar, dass die A_μ im Allgemeinen nur dann constant sein können, wenn die Kettenbruchentwicklung der Function $f(x)$ regulär ist; ist die genannte Kettenbruchentwicklung irregulär, so wird jedes A_μ eine Function von x sein, deren Grad wenigstens um eine Einheit niedriger als der Grad von $g_{\mu+1}(x)$, d. i. höchstens gleich $n_{\mu+1}-n_\mu-1$ ist.

Multiplicirt man die letzte Gleichung mit $f_{r+1}(x)$, so folgt aus den obigen Bemerkungen sofort, dass die Glieder mit x^{-1}, $x^{-2}, \ldots x^{-(n_{r+1}-n_r)}$ in der Entwicklung des Productes $F(x)f_{r+1}(x)$ nur aus der Entwicklung des Terms $A_r\,\psi_r(x)\,f_{r+1}(x)$ herkommen können.

Nun ist:

$$g_{r+1}(x)\cdot A_r\,\psi_r(x)\,f_{r+1}(x)=A_r\,\psi_r(x)\,f_{r+2}(x)+A_r\,\psi_r(x)\,f_r(x).$$

Die Entwicklung von $A_r\,\psi_r(x)\,f_{r+2}(x)$ beginnt mit

$$x^{-(n_{r+2}-n_{r+1}+1)} \text{ oder } x^{-(n_{r+1}-n_{r-1}+1)},$$

je nachdem $n_{r+2}-n_{r+1} \gtrless n_{r+1}-n_{r-1}$ ist, enthält also nur negative Potenzen von x, die Entwicklung von $\psi_r(x)\,f_r(x)$ enthält ausser dem constanten Gliede $+1$ nur negative Potenzen von x, deren Exponenten dem absoluten Betrage nach grösser als $n_{r+1}-n_{r-1}+1$ sind. Man hat daher, wenn man mit $G[\varphi(x)]$ das Aggregat der Glieder mit nicht negativen Potenzen in der Entwicklung der Function $\varphi(x)$ bezeichnet:

$$A_r=G[g_{r+1}(x)\,A_r\,\psi_r(x)\,f_{r+1}(x)].$$

Nun sieht man aber sofort, dass:

$$G[g_{r+1}(x)\,A_r\psi_r(x)\,f_{r+1}(x)]$$
$$=G[g_{r+1}(x)\,\{F(x)\,f_{r+1}(x)-G[F(x)\,f_{r+1}(x)]\}]$$

ist, und hat daher:

$$A_r=G[g_{r+1}(x)\,\{F(x)\,f_{r+1}(x)-G[F(x)\,f_{r+1}(x)]\}].$$

Wir haben demnach folgende Entwicklung gefunden:

$$F(x)=\sum_\mu G[g_{\mu+1}(x)\,\{F(x)\,f_{\mu+1}(x)-G[F(x)\,f_{\mu+1}(x)]\}]\,\psi_\mu(x).$$

Ist die Kettenbruchentwicklung der Function $f(x)$ regulär und setzt man:

$$g_{r+1}(x) = \alpha_{r+1}\, x + \beta_{r+1}$$

so erhält man:

$$A_r = \alpha_{r+1}\, [F(x)\, f_{r+1}(x)]_{x^{-1}}$$

Es sei nun $F(x)$ eine ganze Function von x, deren Grad mindestens um eine Einheit niedriger ist, als der Grad von $\psi_\varkappa(x)$. Bezeichnet man die Wurzeln der Gleichung $\psi_\varkappa(x) = 0$ mit $x_\lambda\, [\lambda = 1, 2, 3, \ldots, n_\varkappa]$, so hat man:

$$F(x) = \sum_{\lambda=1}^{\lambda=n_\varkappa} \frac{F(x_\lambda)\, \psi_\varkappa(x_\lambda)}{(x - x_\lambda)\, \psi'_\varkappa(x_\lambda)}$$

und daher:

$$A_r = \sum_{\lambda=1}^{\lambda=n_\varkappa} G\left[g_{r+1}(x) \left\{ \frac{\psi_\varkappa(x) f_{r+1}(x)}{x - x_\lambda} - G\left[\frac{\psi_\varkappa(x)\, f_{r+1}(x)}{x - x_\lambda}\right] \right\}\right] \frac{F(x_\lambda)}{\psi'_\varkappa(x_\lambda)}.$$

Berücksichtigt man nun, dass r nicht grösser als $\varkappa$ sein kann, und dass desshalb die Entwicklung von $\frac{\psi_r(x) f_{\varkappa+1}(x)}{x - x_\lambda}$, sowie jene von $\frac{g_{r+1}(x)\, \psi_r(x)\, f_{\varkappa+1}(x)}{x - x_\lambda}$ nur negative Potenzen von x enthalten, so findet man sofort:

$$A_r = \sum_{\lambda=1}^{\lambda=n_\varkappa} \frac{\psi_r(x_\lambda)\, \varphi_\varkappa(x_\lambda)\, F(x_\lambda)}{\psi'_\varkappa(x_\lambda)} \cdot \frac{g_{r+1}(x) - g_{r+1}(x_\lambda)}{x - x_\lambda}$$

Ist die Kettenbruchentwicklung von $f(x)$ regulär, so verwandelt sich diese Gleichung in die folgende:

$$A_r = \sum_{\lambda=1}^{\lambda=n_\varkappa} \frac{\alpha_{r+1}\, \psi_\varkappa(x_\lambda)\, \varphi_\varkappa(x_\lambda)\, F(x_\lambda)}{\psi'_\varkappa(x_\lambda)}.$$

Wir haben also schliesslich folgende Interpolationsformel erhalten:

$$F(x) = \sum_{r=0}^{r=\varkappa-1} \sum_{\lambda=1}^{\lambda=n_\varkappa} \frac{F(x_\lambda)\,\psi_r(x_\lambda)\,\varphi_\varkappa(x_\lambda)}{\psi'_\varkappa(x_\lambda)} \; \frac{g_{r+1}(x)-g_{r+1}(x_\lambda)}{x-x_\lambda}\,\varphi_r(x)$$

oder:

$$F(x) = \sum_{r=0}^{r=\varkappa-1} \sum_{\lambda=1}^{\lambda=n_\varkappa} \frac{F(x_\lambda)\;\;\psi_r(x_\lambda)}{\psi_{\varkappa-1}(x_\lambda)\,\psi'_\varkappa(x_\lambda)} \; \frac{g_{r+1}(x)-g_{r+1}(x_\lambda)}{x-x_\lambda}\,\psi_r(x).$$

Als specielle Fälle dieser Formel erwähnen wir die Relationen:

$$\frac{\psi_\varkappa(x)-\psi_\varkappa(y)}{x-y} = \sum_{r=0}^{r=\varkappa-1} \begin{vmatrix} \psi_r(y), \psi_\varkappa(y) \\ \varphi_r(y), \varphi_\varkappa(y) \end{vmatrix} \frac{g_{r+1}(x)-g_{r+1}(y)}{x-y}\;\psi_r(x)$$

$$\frac{1}{x-y} \begin{vmatrix} \psi_\sigma(x), \psi_\sigma(y) \\ \psi_{\sigma-1}(x), \psi_{\sigma-1}(x) \end{vmatrix} = \sum_{r=0}^{r=\sigma-1} \frac{g_{r+1}(x)-g_{r+1}(y)}{x-y}\,\psi_r(y)\,\psi_r(x)$$

Die letzte Gleichung zeigt, dass man das Aggregat der ersten σ-Terme der für $F(x)$ gefundenen Interpolationsformel in folgender Form darstellen kann:

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=n_\varkappa} \frac{F(x_\lambda)\,\varphi_\varkappa(x_\lambda)}{\psi'_\varkappa(x_\lambda)} \; \frac{1}{x-x_\lambda} \begin{vmatrix} \psi_\sigma(x), \psi_\sigma(x_\lambda) \\ \psi_{\sigma-1}(x), \psi_{\sigma-1}(x_\lambda) \end{vmatrix}$$

Durch Benützung derselben Formel findet man ferner leicht folgende allgemeinere Relation:

$$\frac{1}{(x-\xi_1)(x-\xi_2)\dots(x-\xi_r)}\,|\psi_\lambda(\xi_\rho)| =$$

$$= \sum_{\mu=0}^{\mu=\varkappa-r} \left| \frac{g_{\varkappa-\sigma}(x)-g_{\varkappa-\sigma}(\xi_\tau)}{x-\xi_\tau}\,\psi_{\varkappa-\sigma-1}(\xi_\tau) \right| \psi_\mu(x)$$

$$\left(\begin{matrix} \lambda=\varkappa, \varkappa-1, \dots \varkappa-r;\ \rho=0, 1, 2 \dots r;\ \xi_0=x \\ \sigma=0, 1, \dots r-2, \varkappa-\mu-1;\ \tau=1, 2 \dots r \end{matrix}\right).$$

Eine Reihe von wichtigen Relationen, denen die Näherungsnenner der Kettenbruchentwicklung von $f(x)$ genügen, erhält man, wenn man in der oben aufgestellten Interpolationsformel $F(x)=\psi_\mu(x)$ setzt. Da in diesem Falle alle Coëfficienten der angegebenen Entwicklung mit Ausnahme desjenigen von $\psi_\mu(x)$ Null sein müssen, der zuletzt erwähnte Coëfficient aber den Werth 1 hat, so erhält man sofort:

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=n_\varkappa} \frac{\psi_\mu(x_\lambda)\,\psi_r(x_\lambda)\,\varphi_\varkappa(x_\lambda)}{\psi'_\varkappa(x_\lambda)}\,\frac{g_{r+1}(x)-g_{r+1}(x_\lambda)}{x-x_\lambda}=\delta_{\mu,r}$$

$$[\delta_{\mu,\nu}=0\ \mu\gtrless 0,\ \delta_{\mu,\mu}=1;\ \mu,\ r<n_\varkappa]$$

Da diese Relationen für alle Werthe von x gelten müssen, so liefern sie sofort folgende Gleichungen:

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=n_\varkappa} \frac{\psi_\mu(x_\lambda)\,\psi_r(x_\lambda)\,\varphi_\varkappa(x_\lambda)}{\psi'_\varkappa(x_\lambda)}\,x_\lambda^\sigma =$$

$$=\frac{\delta_{\mu,r}\,.\,\delta_{\sigma,\,n_{r+1}-n_r-1}}{\left[g_{r+1}^{(\varkappa)}\right]_{x^{n_{r+1}-n_r}}}\ [\mu,\ r<\varkappa],\ [\sigma<n_{r+1}-n_r].$$

Ebenso findet man auch:

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=n_\varkappa} \frac{x_\lambda^\sigma\,\psi_r(x_\lambda)\,\varphi_\varkappa(x_\lambda)}{\psi'_\varkappa(x_\lambda)}=0\ [\sigma=0,1,2,\ldots,n_{r+1}-2;\ r<\varkappa]$$

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=n_\varkappa} \frac{x_\lambda^{n_{r+1}-1}\,\psi_r(x_\lambda)\,\varphi_\varkappa(x_\lambda)}{\psi'_\varkappa(x_\lambda)}\gtrless 0\ [r<\varkappa]$$

Multiplicirt man die Gleichung:

$$\psi_{r+1}(x_\lambda)=g_{r+1}(x_\lambda)\,\psi_r(x_\lambda)-\psi_{r-1}(x_\lambda)$$

mit $\dfrac{\psi_r(x_\lambda)\,\varphi_\varkappa(x_\lambda)\,x_\lambda^\sigma}{\psi'_\varkappa(x_\lambda)}$ und summirt in Bezug auf λ von $\lambda=1$ bis $\lambda=n_\varkappa$, so erhält man:

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=n_\varkappa} \frac{g_{r+1}(x_\lambda)\,\psi_r^2(x_\lambda)\,x_\lambda^\sigma\,\varphi_\varkappa(x_\lambda)}{\psi'_\varkappa(x_\lambda)}=0\ [\sigma=0,1,2,\ldots n_{r+1}-n_r-1],$$

woraus man für $\sigma = o, \ldots$ erhält:

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=n_\varkappa} \frac{\psi_r^2(x_\lambda)\, x_\lambda^{n_{r+1}-n_r}\, \varphi_\varkappa(x_\lambda)}{\psi'_\varkappa(x_\lambda)} = -\frac{[g_{r+1}(x)]_{x^{n_{r+1}-n_r-1}}}{\{[g_{r+1}(x)]_{x^{n_{r+1}-n_r}}\}^2}$$

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=n_\varkappa} \frac{\psi_r^2(x_\lambda)\, x_\lambda^{n_{r+1}-n_r+1}\, \varphi_\varkappa(x_\lambda)}{\psi'_\varkappa(x_\lambda)} =$$

$$= \frac{\{[g_{r+1}(x)]_{x^{n_{r+1}-n_r-1}}\}^2}{\{[g_{r+1}(x)]_{x^{n_{r+1}-n_r}}\}^3} - \frac{[g_{r+1}(x)]_{x^{n_{r+1}-n_r-1}}}{\{[g_{r+1}(x)]_{x^{n_{r+1}-n_r}}\}^2}.$$

. . . .

Ist die Kettenbruchentwicklung der Function $f(x)$ regulär, so verwandelt sich die erste von diesen Relationen in:

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=n_\varkappa} \frac{x_\lambda\, \psi_r(x_\lambda)\, \varphi_\varkappa(x_\lambda)}{\psi'_\varkappa(x_\lambda)} = -\frac{\beta_{r+1}}{\alpha_{r+1}^2}$$

Diese Relation wurde zuerst von Herrn Kronecker aufgestellt.

Man findet ferner, indem man in analoger Weise vorgeht, die Gleichung:

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=n_\varkappa} \frac{g_{r+1}(x_\lambda)\, \psi_r(x_\lambda)\, \psi_{r+1}(x_\lambda)\, x_\lambda^{n_{r+2}-n_{r+1}-1}\, \varphi_\varkappa(x_\lambda)}{\psi'_\varkappa(x_\lambda)} =$$

$$= \frac{1}{[g_{r+2}(x)]_{x^{n_{r+2}-n_{r+1}}}}$$

und daher:

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=n_\varkappa} \frac{x_\lambda^{n_{r+1}-n_r-1}\, \psi_r(x_\lambda)\, \psi_{r+1}(x_\lambda)\, \varphi_\varkappa(x_\lambda)}{\psi'_\varkappa(x_\lambda)} =$$

$$= \frac{1}{[g_{r+2}(x)]_{x^{n_{r+2}-n_{r+1}}}\, [g_{r+1}(x)]_{x^{n_{r+1}-n_r}}}.$$

Mit Hilfe unserer Interpolationsformel beweist man leicht folgenden Satz:

Eine ganze Function $\varphi(x)$, deren Grad niedriger ist, als der Grad von $\psi_{r+1}(x)$, und welche den Relationen:

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=n_\varkappa} \frac{x_\lambda^\sigma \varphi(x_\lambda) \varphi_\varkappa(x_\lambda)}{\psi'_\varkappa(x_\lambda)} = 0 [\sigma = 0, 1, 2, \ldots, n_{r+1}-2]$$

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=n_\varkappa} \frac{x_\lambda^{n_{r+1}-1} \varphi(x_\lambda) \varphi_\varkappa(x_\lambda)}{\psi'_\varkappa(x_\lambda)} \gtrless 0$$

genügt, unterscheidet sich von der Function $\psi_r(x)$ nur um eine multiplicative Constante.

Die Näherungsnenner $\psi_0(x), \psi_1(x)_1 \ldots \psi_{\varkappa-1}(x)$ der Kettenbruchentwicklung der Function $f(x)$ sind demnach durch das angegebene System von Relationen bis auf constante Factoren bestimmt.

Zu einer bemerkenswerthen Eigenschaft der Näherungsnenner von Kettenbruchentwicklungen werden wir durch die folgenden Betrachtungen gelangen.

Es soll eine Function $\Phi(x)$ vom Grade $n_{r+1}-1$ bestimmt werden, welche die Summe:

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=n_\varkappa} \{F(x_\lambda)-\Phi(x_\lambda)\}^2 \frac{\varphi_\varkappa(x_\lambda)}{\psi'_\varkappa(x_\lambda)}$$

zu einem Minimum macht.

Wir setzen:

$$\Phi(x) = \sum_{\mu=0}^{\mu=r} A_\mu \psi_\mu(x)$$

wo:

$$A_\mu = b_{\mu,0} + b_{\mu,1} x + \ldots + b_{\mu, n_{\mu+1}-n_\mu-1} x^{n_{\mu+1}-n_\mu-1}$$

ist.

Soll nun $\Phi(x)$ die verlangte Eigenschaft haben, so müssen folgende Gleichungen bestehen:

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=n_\varkappa} \frac{F(x_\lambda) \varphi_\varkappa(x_\lambda) \psi_\nu(x_\lambda) x_\lambda^\tau}{\psi'_\varkappa(x_\lambda)} =$$

$$=\sum_{\mu=0,\,\rho=0}^{\mu=r,\,\rho=r} b_{\mu,\rho}\sum_{1}^{\lambda=n_\varkappa}\frac{x_\lambda^{\tau+\rho}\,\psi_\nu(x_\lambda)\,\psi_\mu(x_\lambda)\,\varphi_\varkappa(x_\lambda)}{\psi'_\varkappa(x_\lambda)}$$

$$[\tau=0,1,2,\ldots,n_{\nu+1}-n_\nu-1;\ \nu=0,1,2,\ldots,r]$$

Beachtet man, dass aus den oben aufgestellten Formeln folgt:

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=n_\varkappa}\frac{x_\lambda^\sigma\,\psi_\mu(x_\lambda)\,\psi_{\mu+\pi}(x_\lambda)\,\varphi_\varkappa(x_\lambda)}{\psi'_\varkappa(x_\lambda)}=$$

$$=o\,[\sigma=o,1,2,\ldots,n_{\mu+\pi+1}-n_\mu-2],$$

so findet man leicht:

$$A_\mu=\sum_{\lambda=1}^{\lambda=n_\varkappa}\frac{F(x_\lambda)\,\psi_\mu(x_\lambda)\,\varphi_\varkappa(x_\lambda)}{\psi'_\varkappa(x_\lambda)}\cdot\frac{g_{\mu+1}(x)-g_{\mu+1}(x_\lambda)}{x-x_\lambda}$$

Man sieht daher, dass die Function $\Phi(x)$ nichts Anderes ist, als das Aggregat der ersten r Terme unserer Interpolationsformel.

Das eben gefundene Resultat könnte man auch in folgender Weise aussprechen:

Bricht man die Entwicklung der ganzen Function $F(x)$ nach den Näherungsnennern der Kettenbruchentwicklung von $f(x)$ bei irgend einem Gliede $A_r\,\psi_r(x)$ ab, so stellt die dadurch entstehende Function vom Grade $n_{r+1}-1$ die $n_\varkappa$ Werthe $F(x_\lambda)$ $[\lambda=1,2,\ldots n_\varkappa]$ genauer dar, als jede andere Function von demselbem Grade, wenn das Mass der Genauigkeit für den Werth $F(x_\lambda)$ durch $\sqrt{\frac{\varphi_\varkappa(x_\lambda)}{\psi'_\varkappa(x_\lambda)}}$ gegeben ist.

Sind die Werthe $F(x_\lambda)$ sämmtlich gleich Null, so wird man natürlich eine Relation zwischen den Coëfficienten der Function $\Phi(x)$ festsetzen müssen, wenn man nicht $\Phi(x)$ identisch gleich Null erhalten soll. Setzt man nun fest, dass der Coëfficient der höchsten Potenz von x in $\Phi(x)$ gleich 1 sein soll, so erhält man:

$$\Phi(x)=\frac{1}{[\psi_r(x)]_{x^{n_r}}}\,x^{n_{r+1}-n_r-1}\,\psi_r(x).$$

Die Functionen

$$\frac{[\psi_\varkappa(x)]_x{}^{n_\varkappa}}{[\varphi_r(x)]_x{}^{n_r}}\, x^{n_{r+1}-n_r-1}\, \psi_r(x)\, [r=0,\, 1,\, 2, \ldots \varkappa-1]$$

stimmen also für unendliche Werthe von x mit der Function $\psi_\varkappa(x)$ überein und schliessen sich für die $n_\varkappa$ Werthe x_λ $[\lambda=1,\, 2, \ldots n_\varkappa]$ an die Function $\psi_\varkappa(x)$ genauer an, als alle anderen Functionen von den Graden n_1-1, $n_2-1, \ldots n_\varkappa-1$, wenn das Mass der Genauigkeit mit $\sqrt{\frac{\varphi_\varkappa(x_\lambda)}{\varphi'_\varkappa(x_\lambda)}}$ für den Werth x_λ bezeichnet wird.

Man hat also in den eben erwähnten Functionen eine Reihe von Functionen von gegebenen Graden, welche sich für $n_\varkappa$ bestimmte Werthe des Argumentes möglichst wenig von Null unterscheiden.

Wir werden nun eine bemerkenswerthe Eigenschaft der Coëfficienten der Entwicklungen, welche nach den Näherungsnennern regulärer Kettenbruchentwicklungen fortschreiten, ableiten, die uns sofort einen neuen Beweis einer von uns in einer früheren Abhandlung aufgestellten Formel für die mechanische Quadratur liefern wird.

Ist:

$$F(x) = \sum_{\mu=0}^{\mu=n-1} b_\mu\, x^\mu$$

$$= \sum_{\nu=0}^{\nu=n-1} A_\nu\, \psi_\nu(x)$$

so hat man:

$$A_\nu = \alpha_{\nu+1} \sum_{\mu=0}^{\mu=n-1} b_\mu \sum_{\lambda=1}^{\lambda=n} \frac{x_\lambda^\mu\, \psi_\nu(x_\lambda)\, \varphi_n(x_\lambda)}{\psi'_n(x_\lambda)}$$

wo die Grössen x_λ die Wurzeln der Gleichung $\psi_n(x)=0$) bezeichnen.

Sind die Wurzeln der Gleichung

$$\psi_m(x)=0\; [m<n]$$

$$y_\sigma\; [\sigma=1, 2, \ldots m],$$

so hat man nach den früheren Entwicklungen:

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=n} \frac{x_\lambda^\mu \psi_\nu(x_\lambda) \varphi_n(x_\lambda)}{\psi_x'(x_\lambda)} =$$

$$= \sum_{\sigma=1}^{\sigma=m} \frac{y_\sigma^\mu \psi_\mu(y_\sigma) \varphi_m(y_\sigma)}{\psi_m'(y_\sigma)} [\mu=0, 1, 2 \ldots, 2m-\nu-1]$$

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=r} \frac{x_\lambda^\mu \psi_\nu(x_\lambda) \varphi_n(x_\lambda)}{\psi_n'(x_\lambda)} \gtrless \sum_{\sigma=1}^{\sigma=m} \frac{y_\sigma^\mu \psi_\nu(y_\sigma) \varphi_m(y_\sigma)}{\psi_m'(y_\sigma)} [\mu>2m-\nu-1]$$

Es wird daher die Differenz:

$$A_\nu - \alpha_{\nu+1} \sum_{\mu=0}^{\mu=n-1} b_\mu \sum_{\sigma=1}^{\sigma=m} \frac{y_\sigma^\mu \psi_\nu(y_\sigma) \varphi_m(y_\sigma)}{\psi_m'(y_\sigma)}$$

von den Grössen $b_0, b_1, b_2, \ldots b_{2m-\nu-1}$ unabhängig sein.

Verfährt man also bei der Bildung der Coëfficienten der Entwicklung von $F(x)$ nach den Functionen $\psi_\nu(x)$ so, als wenn $F(x)$ eine Function vom Grade $m-1$ $[m<n]$ wäre, d. i. interpolirt man die Function $F(x)$ mit Hilfe unserer Formel aus den m Werthen $F(y_\sigma)$ $[\sigma=1, 2, \ldots m]$, so ist der bei dieser Bestimmung des Coëfficienten A_ν gemachte Fehler nur von den Grössen $b_{2m-\nu}$, $b_{2m-\nu+1}, \ldots b_{n-1}$ abhängig und ist daher gleich Null, so lange $2m-\nu \gtreqless n$ ist.

Hat man nun eine Function $F(x)$ nach den Näherungsnennern der als regulär vorausgesetzten Kettenbruchentwicklung des Integrales $\int_a^b \frac{\chi(z)\, dz}{z-x}$ in eine Reihe von folgender Gestalt entwickelt:

$$F(x) = \sum_\nu A_\nu \psi_\nu(x),$$

so ist wegen der bekannten Relationen:

$$\int_a^b \chi(z)\,\psi_\varkappa(z)\,\psi_\lambda(z)\,dz = 0\;[\varkappa \gtrless \lambda]$$

$$\int_b^a \chi(z)\,\psi_\varkappa^2(z)\,dz = \frac{1}{\alpha_{\varkappa+1}}$$

das Integral:

$$\int_a^b \chi(z)\,F(z)\,\psi_\nu(z)\,dz = \frac{A_\nu}{\alpha_{\nu+1}}.$$

Berücksichtigt man nun den eben ausgesprochenen Satz, so hat man:

$$\int_a^b \chi(z)\,F(z)\,\psi_\nu(z)\,dz = \sum_{\lambda=1}^{\lambda=n} \frac{F(x_\lambda)\,\psi_\nu(x_\lambda)\,\varphi_n(x_\lambda)}{\psi_n'(x_\lambda)} + \Delta$$

wo die Grössen x_λ die Wurzeln der Gleichung $\psi_n(x) = 0$ sind und Δ für Functionen $F(x)$ von nicht höherem, als dem $(2n-\nu-1)$ten Grade verschwindet.

Setzt man $\nu = 0$, so erhält man die oben erwähnte Formel für die mechanische Quadratur.

Entwickelt man speciell die Function $\frac{1}{\sqrt{1-x^2}}$ in einen Kettenbruch, so hat man:

$$\varphi_n(x) = \frac{\sin(n \arccos x)}{\sqrt{1-x^2}}$$

$$\psi_n(x) = \cos(n \arccos x)$$

$$\alpha_1 = 1;\; \alpha_{r+1} = 2\;[r > 0].$$

Man erhält daher:

$$F(\cos\vartheta) = \frac{1}{n}\sum_{\lambda=1}^{\lambda=n} F\left(\cos\frac{(2\lambda-1)\,\pi}{2n}\right) +$$

$$+ \sum_{r=1,\;\lambda=1}^{r=n-1,\;\lambda=n} F\left(\cos\frac{(2\lambda-1)\,\pi}{n}\right)\cos\frac{r\,(2\lambda-1)\,\pi}{2n}\cos r\vartheta.$$

Bricht man die auf der rechten Seite dieser Gleichung stehende Summe bei irgend einem Gliede ab, so erhält man also nach unserem Satze eine Function, welche die n Werthe $F\left(\cos\frac{(2\lambda-1)\pi}{2n}\right)$ genauer darstellt, als jede andere Function derselben Form, in der kein Cosinus eines höheren Vielfachen von ϑ vorkommt, als in der eben erwähnten Function.

Nach der Formel zur näherungsweisen Berechnung bestimmter Integrale, die wir eben abgeleitet haben, ist nun, da $F(\cos\vartheta)$ von nicht höherem als dem Grade $(n-1)$ ist:

$$\frac{\varepsilon_r}{n}\sum_{\lambda=1}^{\lambda=n} F\left(\cos\frac{(2\lambda-1)\pi}{2n}\right)\cos\frac{r(2\lambda-1)\pi}{2n} =$$

$$=\frac{\varepsilon_r}{\pi}\int_0^\pi F(\cos v)\cos r v\, dv\ [\varepsilon_0=1,\ \varepsilon_r=2,\ r>0].$$

Wir sind demnach zu einer bekannten Eigenschaft, der nach den Cosinusen der Vielfachen eines Winkels fortschreitenden Reihen gelangt. (Siehe Töpler: „Notiz über eine bemerkenswerthe Eigenschaft der periodischen Reihen". Anzeiger der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien 1876.)

Analoge Eigenschaften der Entwicklungen, die nach den Kugelfunctionen oder nach den Functionen $C_n^\nu(x)$ fortschreiten, würde man ebenso durch Betrachtung der Kettenbruchentwicklung von $\log\frac{1+x}{1-x}$ und $x^{-1}\ F\left(1,\frac{1}{2},\nu+1,x^{-2}\right)$ erhalten.

Es mag schliesslich bemerkt werden, dass sich, falls die Kettenbruchentwicklung von $f(x)$ regulär ist, leicht folgender Satz beweisen lässt:

Hat man eine Reihe von Functionen $\chi_0(x)$, $\chi_1(x)$, $\chi_2(x)$, ..., $\chi_n(x)$, ... von den Graden $0, 1, 2, \ldots, n, \ldots$, die so beschaffen sind, dass die Function, welche man erhält, wenn man die Entwicklung einer ganzen Function $F(x)$ nach diesen Functionen:

$$F(x)=\sum_\nu A_\nu\chi_\nu(x)$$

bei irgend einem Gliede $A_r\ \chi_r(x)$ abbricht, die Summe:

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=n} \left\{ F(x_\lambda) - \sum_{\mu=0}^{\mu=r} A_\mu\, \chi_\mu(x) \right\} \frac{\varphi_n(x_\lambda)}{\psi'_n(x_\lambda)}$$

wo die x_λ die Wurzeln der Gleichung $\psi_n(x)=0$ sind, zu einem Minimum (für jeden Werth von r) macht, so unterscheiden sich die Functionen $\chi_0(x)$, $\chi_1(x)$, $\chi_2(x)$, ... von den Näherungsnennern $\psi_0(x)$, $\psi_1(x)$, $\psi_2(x)$, ... höchstens durch multiplicative Constanten.

Magnetische Messungen in Kremsmünster, ausgeführt im Juli 1879.

Von **J. Liznar,**

Adjuncten an der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus.

Ende Juli d. J. begab ich mich im Auftrage der Direction der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus nach Kremsmünster, um durch directe Messungen die Differenz der magnetischen Elemente zwischen Wien und Kremsmünster festzustellen. Zur Bestimmung der Declination und der Horizontal-Insensität bediente ich mich eines Lamont'schen Reisetheodoliten (Lamont I), zur Bestimmung der Inclination diente das Inclinatorium von Dover, Nr. 1. Die Messungen der Declination wurden in einem hölzernen Häuschen, in dem das Magnetometer untergebracht ist, auf dem Steinpfeiler des Fernrohres ausgeführt; die Bestimmungen der Horizontal-Intensität erfolgten mit Ausnahme einer einzigen (am 28. Juli), die im obgenannten Häuschen vorgenommen wurde, im Garten auf einem Steinpfeiler, nördlich von der Sternwarte. Auf demselben Orte wurden auch die Inclinationsbestimmungen ausgeführt. Zur Bestimmung der Schwingungsdauer benutzte ich einen der Sternwarte in Kremsmünster gehörigen Chronometer von Vorauer, der in 2 Secunden 5 Schläge macht, und dessen täglicher Gang so klein war, dass man denselben bei Berechnung der Schwingungsdauern gänzlich vernachlässigen konnte.

Vor der Reise machte ich am 18. und 19. Juli mit dem genannten Theodoliten 2 Bestimmungen im eisenfreien Häuschen der Centralanstalt und fand als Intensitätswerthe:

			Bifilare	Temp. im Bif.
am 18. Juli 1879	Mg. I	2·0520	84·5	18·3
	Mg. II	2·0565	84·3	18·3
am 19. Juli 1879	Mg. I	2·0514	85·0	19·0
	Mg. II	2·0558	84·8	19·0

Die durch Mg. I und Mg. II erhaltenen Werthe stimmen weder unter sich noch mit jenen überein, die ein vom Mechaniker Schneider angefertigter Theodolit, dessen Constanten ich im Frühjahre bestimmt hatte, angibt; derselbe gibt als Mittel aller bisher angestellten absoluten Messungen

$$H = 2 \cdot 0505.$$

Die Differenz zwischen den Angaben beider Theodoliten rührt aber von einer Änderung der Constanten des Lamont'schen Theodoliten her; sie wurden zuletzt im Jahre 1869 (20. Oct.—29. Nov.) von Prof. Lamont bestimmt. Die Grösse ihrer seitherigen Veränderung lässt sich annähernd berechnen, wenn man die älteren Constanten-Bestimmungen zu Rathe zieht.

Die ersten Bestimmungen der Constanten für diesen Theodoliten wurden im Jahre 1854 ausgeführt und ergaben:

für Mg. I $C = 0 \cdot 64596$
" " II $C_1 = 0 \cdot 65191.$

Mit diesen Constanten rechnete man bis zum Jahre 1869, in welchem Jahre der Theodolit zur Reparatur nach München gesendet wurde, und wo Prof. Lamont die Constanten von Neuem bestimmte. Es ergab sich da

für Mg. I $C' = 0 \cdot 64524$
" " II $C_1' = 0 \cdot 65034,$

so dass während des Zeitraumes von 1854—1869 die Constanten sich

bei Mg. I um $0 \cdot 00072$
" " II " $0 \cdot 00157$

geändert haben.

Hätte man also mit den alten Constanten die Intensität gerechnet, so müsste sie zu gross ausfallen. Nach der Reparatur wurden die beiden Magnete neu magnetisirt, und es ergaben sich als Constanten:

für Mg. I $C'' = 0 \cdot 64596$
" " II $C_1'' = 0 \cdot 65173,$

welche mit jenen im Jahre 1854 gefundenen fast vollkommen übereinstimmen.

Nimmt man an, dass die Änderung der Constanten der Zeit proportional geschah, so ergibt sich als jährliche Änderung



für Mg. I 0·000048
" " II 0·000105.

Setzt man ferner voraus, dass die Änderung der im Jahre 1869 neu bestimmten Constanten in demselben Verhältnisse vor sich ging, so dürften die richtigen Constanten im Jahre 1879 lauten:

für Mg. I $C''' = 0\cdot64548$
" " II $C_1''' = 0\cdot65068$.

Rechnet man die am 18. und 19. Juli ausgeführten Intensitätsbestimmungen mit diesen corrigirten Constanten, so erhält man als Intensität:

			Bifilare	Temp.
am 18. Juli 1879	Mg. I	$H_1 = 2\cdot0497$		
	Mg. II	$H_2 = 2\cdot0515$		
	Mittel	$H = 2\cdot0507$	84·4	18·3
am 19. Juli	Mg. I	$H_1' = 2\cdot0492$		
	Mg. II	$H_2' = 2\cdot0508$		
	Mittel	$H' = 2\cdot0500$	84·9	19·0

welche Werthe mit den durch den Theodoliten von Schneider erhaltenen sehr gut übereinstimmen, so dass die gemachte Annahme bezüglich der Änderung der Constanten hiedurch gerechtfertigt erscheint. [1]

Zur vollständigeren Vergleichung der Angaben beider Theodoliten diene Folgendes:

Am 11. Aug. 1879 gab Theod. Schneider

		Bifilare	Temp. im Bif.
	$H = 2\cdot0506$	90·2	20·0
am 19. "	$H' = 2\cdot0508$	92·3	20·8.

Das Mittel der Angaben (vom 18. und 19. Juli) des Lamont'schen Theodoliten ist:

$H_1 = 2\cdot0504$ 84·7 18·7.

---

[1] Ganz dasselbe hat sich bei einem zweiten Theodoliten (Lamont II) ergeben.

Der Temperatur-Coëfficient des Bifilars ist annähernd 4·0 Scalentheile, der Werth eines Scalentheils in absolutem Masse 0·000515.

Reducirt man alle Angaben auf denselben Stand, so ergibt sich:

		Bifilare	Temp.
am 11. August	H = 2·0506	90·2	20·0
„ 19. „	H' = 2·0502	90·2	20·0
Mittel Lamont I	H_1 = 2·0502	90·2	20·0

woraus man die vollkommene Übereinstimmung ersieht.

Dass die auf die angegebene Weise corrigirten Constanten richtige Werthe der Horizontal-Intensität liefern, zeigt auch die Vergleichung mit den Angaben des Magnetometers zu Kremsmünster.

Am 25. Juli wurde eine Bestimmung der Intensität sowohl mit dem letzteren als auch mit dem Theodoliten Lamont I ausgeführt. Bei der Belastung in der grösseren Distanz hat der Magnetstab des Magnetometers eine Schwingungsdauer von 47·6 Secunden, so dass 150 Schwingungen einen Zeitraum von $1^h\ 59^m$ benöthigen. Es wurden daher die ersten 10 Durchgänge notirt, und daraus die Zeit des Eintrittes der 150ten Schwingung gerechnet. Während dieses Intervalles von 150 Schwingungen wurde die früher erwähnte Bestimmung mit dem Theodoliten ausgeführt. Die Resultate sind folgende:

Theodolit Lamont I am 25. Juli	H = 2·0326	$9^h\ 24^m$ a. m.
Magnetometer „ „ „	H_1 = 2·0332	$11^h\ 29^m$ a. m.

Die Übereinstimmung dieser beiden Werthe ist gross genug, um an der Richtigkeit der durch den magnetischen Theodoliten erhaltenen Intensität keinen Zweifel aufkommen zu lassen.

Bemerkenswerth ist das Ergebniss, dass sich die Constanten eines Lamont'schen Theodoliten ein Vierteljahrhundert hindurch so streng proportional der Zeit geändert haben, wodurch es ermöglicht wird, die mit demselben angestellten Messungen mit grosser Genauigkeit zu corrigiren.

Wir lassen nun die Resultate der in Kremsmünster angestellten Beobachtungen folgen.

I. Magnetische Declination.

Datum	Zeit	Declination	Unifilare	Var. App. Lamont	Var. App. Wien
28. Juli	$1^h 45^m$ p. m.	11° 25'69	515·9	44·3	10° 7'92
29. „	$8^h 17^m$ a. m.	11 16.53	542.6	61·7	—

Während der Beobachtungen wurde sowohl der Stand des Unifilars als auch jener eines Declinations-Variations-Apparates von Lamont abgelesen; bei dem letzteren war der Werth eines Scalentheils noch nicht bekannt, daher derselbe aus den vorliegenden Beobachungen zu suchen sein wird.

Reducirt man beide Beobachtungen auf den Stand 500 des Unifilars (Werth eines Scalentheiles 0·331 Minuten), so gibt die erste als Declination bei 500

$d' = 11°\ 30'96$ die zweite

$d_1' = 11\ \ 30·63$

Mittel $d = 11\ \ 30·80.$

Herr Prof. P. Coloman Wagner, Adjunct der Sternwarte, hatte am 22. Juni und 29. Juli Declinationsbestimmungen mit dem Magnetometer ausgeführt und erhielt als Werth der Declination für den Stand 500

am 22. Juni $\delta' = 11°\ 30'56$

„ 29. Juli $\delta_1' = 11\ \ 29·80$

Mittel $\delta = 11\ \ 30·18,$

welcher Werth mit dem von mir mittelst des Theodoliten erhaltenen bis auf wenige Zehntel Minuten übereinstimmt.[1] Es soll nicht

[1] Diese Differenz dürfte theilweise der Torsion des Aufhängefadens des Theodoliten zugeschrieben werden können, da dieselbe nicht in Rechnung gebracht wurde. Vor der Reise habe ich die Angaben des Reisetheodoliten mit jenen des Schneider'schen verglichen. Es ergaben sich da folgende Daten:

	Datum	Zeit	Declination	Variations-Apparat	Reducirt auf Scalenth. 100
Lamont I	18. Juli	$2^h 39^m$ p.m.	10°8'7	93·9	10°5·8
Schneider	„ „	3 16 p.m.	10 8·4	95·5	10 6·3
Lamont I	19. Juli	4 0 p.m.	10 6·1	99·1	10 5·7
Schneider	„ „	4 31 p.m.	10 5·7	100·0	10 5·7

Man sieht auch hier am 18. eine Differenz von 0·5 Minuten, die der Torsion des Aufhängefadens bei Lamont I zugeschrieben werden muss, da die Torsion beim Theodoliten Schneider in Rechnung gebracht worden ist.

unerwähnt bleiben, dass die von mir gemachten Beobachtungen mit Schwierigkeiten verbunden waren, da die Hütte, in der sie ausgeführt wurden, kein Oberlicht hat, was sowohl die Einstellung als auch die Ablesung sehr erschwert hat.

Da die eine Bestimmung zur Zeit des Maximums, die zweite aber zur Zeit des Minimums der Declination ausgeführt worden ist, so können die Beobachtungsresultate zur Bestimmung des Werthes eines Scalentheiles am Declinations-Variations-Apparate von Lamont verwendet werden, was bisher wegen der Kürze der Aufstellung noch nicht geschehen konnte. Bildet man die Differenz der Declinationswerthe und der abgelesenen Stände, so entsprechen

9·16 Minuten 17·4 Scalentheilen,

daher 1 Scalentheil = 0·527 Minuten.

Was die Differenz der Declination zwischen Wien und Kremsmünster anbelangt, muss ich mit Bedauern bemerken, dass sie nur aus der ersten Bestimmung sich ableiten lässt, da während der zweiten die Aufzeichnungen des photographisch registrirenden Apparates von Adie an der Centralanstalt fehlen (Uhrkette gerissen); der unter der Rubrik „Variations-Apparat in Wien" der Bestimmung beigesetzte Werth enthält den der Curve entnommenen Werth der Declination, woraus sich als Differenz

Kremsmünster-Wien = 1° 17'8

ergibt.

Die Vergleichung der Jahresmittel (1874—77) ergibt

Kremsmünster-Wien = 1° 16'0.

II. Horizontale Intensität.

Datum	Mg. I	Zeit	Mg. II	Zeit	Mittel	Zeit	Var. App. in Wien
23. Juli	2·0305	9h 27m	2·0312	9h 36m	2·0309	9h 24m a. m.	2·0496
25. „	2·0334	9 22	2·0318	9 26	2·0326	9 24 a. m.	2·0499
25.[1] „	—	—	—	—	2·0332	11 29 a. m.	2·0503
28. „	2·0336	4 36	2·0338	4 39	2·0337	4 38 p. m.	2·0519
29. „	2·0324	6 45	2·0339	6 41	2·0332	6 43 p. m.	2·0516
				Mittel	2·0327		2·0507

[1] Diese Bestimmung wurde mit dem Magnetometer ausgeführt.

Die unter der Rubrik „Variations-Apparat in Wien“ stehenden Zahlen sind sowie bei der Declination den Curven des Magnetographen entnommen.

Man hat somit zur Vergleichung:

$$\begin{aligned} \text{Wien} \;\ldots\ldots\; H &= 2 \cdot 0507 \\ \text{Kremsmünster} \;\ldots\ldots\; H_1 &= 2 \cdot 0327 \\ \text{Wien-Kremsmünster} \ldots\ldots \; &= 0 \cdot 0180. \end{aligned}$$

Wir wollen nun nachsehen, wie diese Differenz mit der aus Kreil's Beobachtungen ermittelten übereinstimmt.

Im Jahre 1846 hatte Kreil in Kremsmünster zweimal magnetische Bestimmungen ausgeführt (Magn. und geogr. Ortsbestimmungen im österr. Kaiserstaate, Bd. I, pag. 41 und 206) im Juni (mit Lamont II) und im October (mit Lamont I). Am 20. Juni erhielt er als Mittel aus Mg. I und Mg. II

$$H = 1 \cdot 9601 = M_{II}.$$

Am 28. October aus Mg. 1, Mg. 2 und Mg. 3 [1]

$$H_1 = 1 \cdot 9554 = m_I.$$

Da die beiden Theodoliten eine Differenz zeigten, so reducirte Kreil die Beobachtungen, indem er das rohe Mittel des Theodoliten I und II nach der Formel:

$$\frac{4M_{II} + 3m_I}{7} = H$$

setzte, wobei M_{II} das rohe Mittel der beiden Magnete des Theodoliten II, m_I jenes der 3 Magnete des Theodoliten I bedeutet.

Behandelt man die oben angegebenen Mittel auf dieselbe Art, [1] so erhält man als Intensität

für 1846 $H = 1 \cdot 9581.$

Im darauf folgenden Jahre kam Kreil nach Wien und führte auch hier am 8., 11. und 12. Mai Intensitätsbestimmungen aus (Magn. und geogr. Ortsbest. etc. Bd. II, pag. 30). Am 8. und 12. beobachtete er mit Theodolit II, am 11. aber mit Theodolit I; als Mittel ergibt sich (so berechnet wie oben)

für 1847 $H_1 = 1 \cdot 9797.$

---

[1] Dies ist gestattet, da in Prag während der beiden Beobachtungen fast derselbe Werth der Horizontal-Intensität am Bifilare beobachtet wurde.

Will man diesen Werth mit jenem im Jahre 1846 in Kremsmünster erhaltenen vergleichen, so ist es nothwendig, an den letzteren die jährliche Änderung von 0·0023 anzubringen, wodurch man erhält:

1847 Wien .... $H_1 = 1·9797$
„ Kremsmünster .... $H = 1·9604$
Wien-Kremsmünster .... $= 0·0193$

eine Differenz, welche mit der von mir ermittelten recht gut übereinstimmt.

Diese Übereinstimmung würde wahrscheinlich noch grösser gewesen sein, wenn für das Jahr 1847 die gleichzeitigen Werthe der Intensität für Wien und Kremsmünster bekannt wären; sie beweist die gleichmässige Änderung der Horizontal-Intensität an beiden Orten.

III. Inclination.

Datum	Zeit	Nadel I	Nadel II	Nadel I	Mittel
28. Juli	$9^h 40^m$ a. m.	63°36'9	63°31'3	63°32'5	63°33'6
29' „	5 23 p. m.	63 34·8	63 33·7	—	63 34·3

Mittel = 63° 34'0.

In Wien ergab sich im Juli aus zwei Bestimmungen

$J' = 63°\ 23'2$
im August aus 3 Best. $J_1' = 63\ \ 25·0$
Mittel $J = 63\ \ 24·1$, Wien
„ $i = 63\ \ 34·0$, Kremsmünster
Kremsmünster-Wien $= 0\ \ 9·9$.

Im Jahre 1846 fand Kreil aus 10 Bestimmungen als Inclination für Kremsmünster

$$i' = 64°\ 44'7,$$

im Jahre 1847 Fritsch in Wien aus 6 Bestimmungen

$$i_1' = 64\ \ 22·0.$$

Bringt man an die erste dieser Grössen die jährliche Änderung von 2·6 Minuten, um sie auf das Jahr 1847 zu reduciren, so erhält man:

für Kremsmünster 1847 $i' = 64°\ 42'1$
„ Wien....... „ $i = 64\ \ 22·0$
Kremsmünster-Wien $= 0\ \ 20·1$,

eine Differenz, die mehr als zweimal so gross ist, als die von mir ermittelte. Der Grund dürfte darin liegen, dass die von Fritsch für Wien erhaltene Inclination zu klein ausfiel, denn nach den Beobachtungen der Jahre 1853 und 1854 betrug in Wien die Inclination:

1853·5	$J' = 64°$	17'4 [1]
1854·5	$J_1' = 64$	17·2
Mittel	$J = 64$	17·3.

Nimmt man als jährliche Änderung 2·6 Min., so hätte sie im Jahre

1847 64° 34'2

betragen sollen.

Vergleicht man diesen Werth mit jenem für Kremsmünster ermittelten, so folgt als Differenz

Kremsmünster-Wien = 0° 7'9.

Man findet fast genau denselben Werth für diese Differenz, wenn man die Jahresmittel der Inclination (für Wien 1853·5 $i' = 64°$ 17'4 und für Kremsmünster 1852·5 $i_1' = 64°$ 27·5) vergleicht.

Nach Anbringung der jährlichen Abnahme an das Jahresmittel für Kremsmünster, erhält man:

Kremsmünster 1853·5	$J_1 = 64°$	24·9
Wien....... „	$J_2 = 64$	17·4
Kremsmünster-Wien =	0	7'5.

Diese Differenzen stimmen mit jener aus meinen Beobachtungen sich ergebenden (0° 9'9) viel besser überein.

[1] Siehe „Liznar, über die magnetische Declination und Inclination zu Wien." Sitzber. der k. Akademie, Bd. LXXVII.

Bestimmung der Bahn des Planeten (154) Bertha.

Von Ferdinand Anton,
Observator der k. k. österr. Gradmessung.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. October 1879.)

I. Kurze Übersicht über die Grundlagen der Rechnung.

Als erste Grundlage für die von mir unternommene Bahnbestimmung des Planeten (154) Bertha (entdeckt am 6. November 1875 von Prosper Henry in Paris) habe ich das folgende in dem Circular Nr. 63 zum Berliner astronomischen Jahrbuche durch die Redaction dieses Jahrbuches mitgetheilte Bahnelementen-System angenommen:

(154) Bertha.

Epoche: 1875 Nov. 15·5 mittl. Zeit Berlin.
Mittleres Äquin. 1880·0.

$$M = 226° 10' 21"8$$
$$\omega = 145\ 24\ 15·0$$
$$\Omega = 37\ 40\ 7·2$$
$$i = 20\ 58\ 23·5$$
$$\varphi = 4\ 53\ 39·9$$
$$\mu = 620"9940$$
$$\log a = 0·5046128$$

Dieses System beruht auf den aus den Beobachtungen der ersten Erscheinung abgeleiteten vier Normalorten:

				α	δ
1.	1875	Nov.	15·5	34°43'49"4	+16°32'15"5
2.		Dec.	6·5	30 56 42·0	+16 41 32·2
3.		„	27·5	29 22 33·0	+17 14 40·9
4.	1876	Jän.	28·5	31 29 20·7	+19 8 40·4

welche sich auf den Berliner Meridian und auf das mittl. Äquin. 1880·0 beziehen. Ich habe diese Normalorte unverändert den späteren Rechnungen mit zu Grunde gelegt, nachdem ich mich von der befriedigenden Darstellung derselben durch obiges Elementensystem überzeugt hatte. Die Nachrechnung der Normalorte ergab nämlich folgende genügend kleinen Unterschiede in Rectascension ($d\alpha$) und Declination ($d\delta$) zwischen den Normalorten und einer sechsstellig geführten Rechnung und zwar im Sinne: Normalort—Rechnung

	$d\alpha$	$d\delta$
1.	+0"1	—0"1
2.	—0 3	+1 0
3.	+0 2	+2 4
4.	+0 5	+0 4

Die mit den oben angesetzten Bahnelementen für die nächste Opposition des Planeten (Januar 1877) berechnete Ephemeride genügte, um den Planeten wieder aufzufinden, obwohl die Rechnung gegen die Beobachtungen nicht ganz unbeträchtliche Abweichungen übrig liess. Von den nicht sehr zahlreichen Beobachtungen des Planeten während dieser Opposition habe ich die Leipziger Beobachtungen von Februar 1 und 2 und die Berliner von März 15, April 14 und April 15 zur Verwendung für die weiteren Rechnungen, namentlich für eine erste Elementen-Verbesserung unter Zugrundelegung eines grösseren heliocentrischen Bahnbogens ausgewählt. Die Fehler, welche die Rechnung nach den vorhandenen Elementen für die oben angeführten Beobachtungsmomente der zweiten Opposition in den geocentrischen Coordinaten übrig lassen, sind im Sinne: Beobachtung—Rechnung:

			$d\alpha$	$d\delta$
Leipzig	1877	Febr. 1	—16′ 6"1	+ 52"4
		Febr. 2	—16 3·5	+ 44·7
Berlin	1877	März 15	—13 40·5	+ 56·3
		April 14	—11 42·0	+1′20·5
		April 15	—11 46·6	+1 21·8

Ich habe die Leipziger Beobachtungen des Februar 1 und Februar 2 zu einem, und die Berliner Beobachtungen von April 14 und April 15 zu einem zweiten Normalorte vereinigt, ausserdem

aber auch die Berliner Einzelnbeobachtung von März 15, weil dieselbe der Zeit nach gegen die beiden Normalorte ziemlich günstig liegt, für die nächste erste Verbesserung der Elemente mit als Normalort behandelt. Demgemäss sind durch die zweite Opposition des Planeten folgende weitere Rechnungsdaten gegeben, welche sich ebenfalls bereits auf den Berliner Meridian und auf das mittlere Äquinoctium 1880·0 beziehen:

		α	δ
1877	Febr. 2·0	114°54′1″3	+50°52′22″0
	März 15·5	110·52 3·2	+47 16 3·7
	April 15·0	116 8 8·9	+43 12 34·4

Für die Berechnung eines neuen Elementensystems aus einem grösseren heliocentrischen Bogen wählte ich die der Zeit nach am entferntesten von einander gelegenen beiden Normalorte 1875 Nov. 15·5 und 1877 April 15·0; mit Zuziehung der den vorhandenen Elementen für die Zeit dieser beiden Normalorte entlehnten geocentrischen Distanzen ρ' und ρ'' des Planeten wurden dann nach der bekannten Methode der Variation dieser geocentrischen Distanzen die wahrscheinlichsten Werthe für ρ' und ρ'' und damit ein Elementensystem ermittelt, welches die beiden äussersten Normalorte in aller Strenge, die anderen verfügbaren Normalorte aber möglichst genau darstellt. Als Grundlage dieser Rechnung hat man die Angaben:

1875 Nov. 15·0	$\log \rho' = 0·386180$	$\alpha' =$ 34°43′49″4	$\delta' =$ +16°32′15″5
1877 Apr. 15·0	$\log \rho'' = 0·466849$	$\alpha'' =$ 116 8 8·9	$\delta'' =$ +43 12 34·4

Wird ein auf diesen Werthen von $\log \rho'$ und $\log \rho''$ beruhenden Elementensystem mit I, ein auf den Werthen: $\log \rho' + \Delta \log \rho'$ und $\log \rho''$ beruhendes System mit II, und endlich ein auf den Werthen $\log \rho'$ und $\log \rho'' + \Delta \log \rho''$ beruhendes System mit III bezeichnet, so fand sich für jedes der drei Systeme unter der Annahme $\Delta \log \rho' = +0·005$ und ebenso $\Delta \log \rho'' = +0·005$ folgende Darstellung sämmtlicher in Betracht gezogener Normalorte im Sinne Normalort—Rechnung:

System		dα I	dα II	dα III	dδ I	dδ II	dδ III
1875 Nov.	15·5	— 0"2	— 0"4	+ 0"3	— 0"3	+ 0"3	+ 0"3
Dec.	27·5	+22 2	— 63 5	— 88 4	+21 6	+ 99 3	— 84 5
1876 Jän.	28·5	+37 3	+ 77 7	—134 6	+30 8	+177 2	—128 4
1877 Febr.	2·0	+52 3	+644 1	—121 3	—46 4	— 92 4	+244 1
März	15·5	+38 3	+242 2	—219 3	— 6 3	— 17 0	+147 0
Apr.	15·0	— 0 3	+ 0 2	+ 0 2	— 0 1	— 0 1	— 0 6

Dieses Fehlertableau zeigt, dass die beiden äusseren, der Rechnung zu Grunde gelegten Normalorte in allen drei Systemen genügend scharf dargestellt sind. Ein Elementensystem IV, welches auf den Werthen $\log \rho' + x$ und $\log \rho'' + y$ beruht, wird sich allen Normalorten möglichst nahe anschliessen, wenn man x und y aus den folgenden, durch das voranstehende Fehlertableau gegebenen Bedingungsgleichungen und zwar:

für die Rectascensionen

$$+21\cdot2 = +\ 81\cdot9\,x + 105\cdot6\,y$$
$$+35\cdot3 = -\ 38\cdot1\,x + 162\cdot5\,y$$
$$+33\cdot0 = -373\cdot2\,x + 109\cdot5\,y$$
$$+26\cdot3 = -138\cdot0\,x + 175\cdot1\,y$$

für die Declinationen

$$+21\cdot6 = -\ 77\cdot7\,x + 106\cdot1\,y$$
$$+30\cdot8 = -146\cdot4\,x + 159\cdot2\,y$$
$$-46\cdot4 = +\ 46\cdot0\,x - 290\cdot5\,y$$
$$-\ 6\cdot3 = +\ 10\cdot7\,x - 153\cdot3\,y$$

ermittelt; in den Rectascensions-Gleichungen ist hier bereits überall $d\alpha \cos\delta$ statt $d\alpha$ angesetzt.

Die Vereinigung dieser Bedingungsgleichungen gibt für die Bestimmung von x und y die (logarithmisch angesetzten) beiden Normalgleichungen:[1]

$$5\cdot292405\,x + 4_n988940\,y = 4_n377958$$
$$4_n988940\,x + 5\cdot303628\,y = 4\cdot566649$$

[1] Die letzte Declinations-Gleichung musste ausgeschlossen werden, weil eine vorläufige Rechnung gezeigt hatte, dass in dem betreffenden, nur auf einer einzelnen Beobachtung beruhenden Orte namentlich in Declination ein auffällig grosser Fehler übrig bleiben würde.

woraus die Werthe

$$\log x = 8_n 60636,\ \log y = 9 \cdot 21396$$

oder mit Rücksicht auf die Änderungsannahme $\Delta \log \rho' = \Delta \log \rho'' = +0{\cdot}005$

$$x = -202 \cdot 0,\quad y = +818 \cdot 3$$

in Einheiten der sechsten Decimale des Logarithmus der geocentrischen Distanz folgen. Die verbesserten Werthe von $\log \rho'$ und $\log \rho''$ sind demnach

$$\log \rho' = 0 \cdot 385978$$
$$\log \rho'' = 0 \cdot 467667,$$

und mit diesen wahrscheinlichsten Werthen für die geocentrischen Distanzen des Planeten erhielt ich folgendes Elementensystem, das sich vorläufig noch auf den Äquator als Fundamentalebene bezieht:

Epoche 1875 Nov. 15·5 mittl. Zeit Berlin.
Mittl. Äquin. 1880·0

$$L' = 51°47'34"3$$
$$M = 224\ 35\ 32 \cdot 8$$
$$\pi' = 187\ 12\ 1 \cdot 5$$
$$\Omega' = 19\ 6\ 43 \cdot 7$$
$$i' = 41\ 57\ 11 \cdot 0$$
$$\varphi = 4\ 51\ 29 \cdot 4$$
$$\mu = 622"1722$$
$$\log a = 0{\cdot}504064,$$

wobei die einzelnen Elementen beigefügten Accente die Beziehung auf den Äquator ausdrücken sollen. Dieses Elementensystem gibt folgende Darstellung der Normalorte im Sinne: Normalort—Rechnung:

			$d\alpha$	$d\delta$
1875	Nov.	15·5	— 1"9	+ 0"2
	Dec.	27·5	+ 5 9	+ 1·0
1876	Jänn.	28·5	+ 6 2	— 0 8
1877	Febr.	2·0	+ 2 1	+ 4 3
	März	15·5	—12 3	+19 4
	April	15·0	+ 1 7	— 0 1,

welche Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung, abgesehen von der Einzelnbeobachtung 1877 März 15, welche leicht zufällig mit einem grösseren Beobachtungsfehler behaftet sein kann, genügend ist.

Eine mit den eben ermittelten Elementen von mir für die Opposition 1878 berechneten Ephemeride hat nach den Beobachtungen Berlin 1878 April 4 und April 7 für die Zeit 1878 April 6·5 in den beiden geocentrischen Coordinaten α und δ die Fehler

$$d\alpha = -13^s69 \text{ und } d\delta = +1'11''52$$

im Sinne: Beobachtung—Rechnung übrig gelassen, welche Correction der Ephemeride durch die Leipziger Beobachtungen 1878 April 15, 24, 28 vollkommen bestätigt worden ist. Ich habe desshalb die beiden Berliner Beobachtungen zu einem Normalorte

$$1878 \text{ April } 6·5 \quad \alpha = 208°2'11''67 \quad \delta = -2°59'35''2,$$

welcher sich bereits auf das mittlere Äquinoctium 1880·0 bezieht, vereinigt, und die der Zeit nach von diesem Normalorte wenig entfernt liegenden Leipziger Beobachtungen für eine seinerzeitige definitive Bahnbestimmung des Planeten unter Zugrundelegung aller verfügbaren Beobachtungen reservirt.

Die Übereinstimmung zwischen der Beobachtung und der auf den voranstehenden Elementen beruhenden Rechnung schien mir übrigens genügend, um diese Elemente der ersten vorläufigen Berechnung der Störungen des in Rede stehenden Planeten durch Jupiter und Saturn zu Grunde zu legen, und zwar beschränkte ich mich mit Rücksicht auf die noch beträchtliche Fehlerhaftigkeit der Elemente bei der Berechnung dieser provisorischen Störungswerthe auf die ersten Potenzen derselben.

Die Übertragung der obigen, auf den Äquator als Fundamentalebene bezogenen Elemente auf die mittlere Ekliptik 1880·0 und die Verlegung der Epoche und Osculation in die dritte Opposition auf den Zeitpunkt 1878 April 9·0 gibt demnach als Resultat der bisherigen vorläufigen Rechnungen folgende Grundlagen einer genaueren Bahnbestimmung des Planeten und zwar:

1. Die Elemente:

(154) Bertha

Epoche und Osculation 1878 April 9·0 mittl. Zeit Berlin.
Mittl. Äquin. 1880·0.

$$
\begin{aligned}
L_0 &= 200°19'29"8 \\
M_0 &= 15\ 54\ \ 4·5 \\
\pi_0 &= 184\ 25\ 25·3 \\
\Omega_0 &= 37\ 40\ 26·8 \\
i_0 &= 20\ 59\ 10·3 \\
\varphi_0 &= 4\ 51\ 29·4 \\
\mu_0 &= 622"1722 \\
\log a_0 &= 0·504064
\end{aligned}
$$

und mit diesen die Gauss'schen Constanten für den Übergang auf den geocentrischen Ort:

$$
\begin{aligned}
x_0 &= 9·989338\, r_0 \sin(272°32'20"8 + v_0) \\
y_0 &= 9·889438\, r_0 \sin(193\ \ 4\ 15·6 + v_0) \\
z_0 &= 9·825117\, r_0 \sin(168\ \ 5\ 17·5 + v_0),
\end{aligned}
$$

wobei der Index „o" die Elemente und die daraus abgeleiteten Grössen als die zu verbessernden Ausgangswerthe bezeichnet.

2. Die Normalorte:

			α	δ
1875	Nov.	15·5	34°43'49"40	+16°32'15"5
1876	Jan.	28·5	31 29 20·70	+19 8 40·4
1877	Febr.	2·0	114 54 1·20	+50 52 22·0
	April	15·0	116 8 8·90	+43 12 34·4
1878	„	6·5	208 2 11·67	— 2 59 35·2,

welche durch die weiteren Rechnungen mit Rücksicht auf die Bahnveränderungen in Folge der Störungen dargestellt werden sollen. Zudem mögen hier noch als die aus den Beobachtungsangaben der ersten Opposition resultirenden Daten für die Grösse und Lichtstärke des Planeten die Relationen:

$$
\begin{aligned}
\text{Grösse} &= 7·28 + 5 \log(r\Delta) \\
\log \text{Lichtstärke} &= 1·690 - 2 \log(r\Delta)
\end{aligned}
$$

ihren Platz finden.

II. Bahnverbesserung mit Berücksichtigung der Störungen durch Jupiter und Saturn.

Mit den obigen letzten Elementen, und dieselben für den Verlauf der Störungsrechnung als constant betrachtend, hatte ich ursprünglich die Störungen der Elemente von der Osculationsepoche 1878 Januar 9·0 an nach rückwärts über die Zeit der ersten Opposition hinaus bis 1875 September 12·0 und zwar sowohl in Bezug auf Jupiter, als auf Saturn nach der bekannten Methode der Variation der Constanten ermittelt, als ich durch Herrn Professor v. Oppolzer auf ein Verfahren aufmerksam gemacht wurde, nach welchem sich die Störungen der Polarcoordinaten in der von Hansen gewählten Form innerhalb der hier nöthigen Genauigkeitsgrenzen (Berücksichtigung der ersten Potenzen der Störungen) auf eine äusserst bequeme und übersichtliche Weise berechnen lassen. Ich habe die Störungsrechnung dann neuerdings und zwar nach dieser Methode namentlich desshalb vorgenommen, weil bei dieser Wahl der Coordinaten die Glieder zweiter Ordnung der Störungen erst nach längeren Zeiträumen sehr merkbar werden und ich führe die Resultate der Berechnung der Elementenstörungen nach der Methode der Variation der Constanten hier nur des Vergleiches mit den Resultaten der Coordinatenstörungen wegen an, und wohl auch desshalb, weil später eine strenge Störungsrechnung mit verbesserten Elementen ebenfalls nach der Methode der Variation der Constanten folgen soll, so dass diese provisorischen Werthe unter Umständen gute Annahmen und eine gute Rechnungs-Controle abgeben können.

Die nachstehende Zusammenstellung gibt die bereits integrirten Werthe, also die wirklichen Störungen der einzelnen Elemente für die angegebenen Epochen, und zwar sind die Wirkungen der beiden störenden Planeten der Kürze wegen hier bereits vereinigt. Die zu Grunde liegenden Massenannahmen sind hier wie in allen später vorkommenden Fällen

$$\text{für Jupiter } m_1 = \frac{1}{1047\cdot879}$$

$$\text{„ Saturn } m_1 = \frac{1}{3501\cdot6}$$

Summe der Störungen durch Jupiter und Saturn.

Mittlere Ekliptik 1880·0

Datum	Δ*L*	Δπ	ΔΩ	Δφ	Δ*i*	Δμ
1875 Sept. 12	+8′ 13″02	—18′ 43″59	+55″38	+2′ 4″42	+0″25	—0″641
Oct. 22	+7 37·20	—17 58·05	+55·39	+2 1·49	+0·08	—0·641
Dec. 1	+7 1·47	—17 12·03	+55·2	+1 58·62	—0·23	—0·638
1876 Jan. 10	+6 25·98	—16 24·97	+55·09	+1 55·77	—0·67	—0·632
Febr. 19	+5 50·92	—15 36·37	+54·61	+1 52·92	—1·24	—0·624
März 20	+5 16·46	—14 45·81	+53·82	+1 50·01	—1·91	—0·612
Mai 9	+4 42·76	—13 53·00	+52·67	+1 46·99	—2·64	—0·597
Juni 18	+4 10·02	—12 57·76	+51·10	+1 43·80	—3·41	—0·580
Juli 28	+3 38·43	—12 0·10	+49·09	+1 40·37	—4·20	—0·559
Sept. 6	+3 8·19	—11 0·19	+46·64	+1 36·64	—4·96	—0·536
Oct. 16	+2 39·49	— 9 58·41	+43·75	+1 32·53	—5·65	—0·509
Nov. 25	+2 12·52	— 8 55·36	+40·44	+1 27·99	—6·24	—0·479
1877 Jan. 4	+1 47·47	— 7 51·81	+36·79	+1 22·96	—6·71	—0·447
Febr. 13	+1 24·52	— 6 48·72	+32·85	+1 17·42	—7·02	—0·412
März 25	+1 3·85	— 5 47·17	+28·71	+1 11·34	—7·14	—0·375
Mai 4	+0 45·58	— 4 48·34	+24·47	+1 4·74	—7·05	—0·336
Juni 13	+0 29·87	— 3 53·42	+20·25	+0 57·66	—6·77	—0·295
Juli 23	+0 16·84	— 3 3·43	+16·17	+0 50·17	—6·28	—0·253
Sept. 1	+0 6·57	— 2 19·21	+12·36	+0 42·37	—5·60	—0·211
Oct. 11	—0 0·89	— 1 41·31	+ 8·92	+0 34·38	—4·75	—0·168
Nov. 20	—0 5·50	— 1 9·85	+ 5·95	+0 26·35	—3·77	—0·127
Dec. 30	—0 7·30	— 0 44·45	+ 3·52	+0 18·42	—2·70	—0·087
1878 Febr. 8	—0 6·34	— 0 24·16	+ 1·68	+0 10·74	—1·59	—0·050
März 20	—0 2·74	— 0 7·54	+ 0·42	+0 3·46	—0·51	—0·016
Apr. 29	+0 3·35	+ 0 7·41	— 0·29	—0 3·32	+0·48	+0·015
Juni 8	+0 11·73	+ 0 23·18	— 0·58	—0 9·35	+1·31	+0·040
Juli 18	+0 22·13	+ 0 42·64	— 0·73	—0 15·14	+1·93	+0·060

Von diesen Störungswerthen soll späterhin wenigstens ein vergleichsweiser Gebrauch gemacht werden.

Was nun die Berechnung der Störungen der Polarcoordinaten anbelangt, so wurden die Grössen

$$\Delta M,\ \Delta\omega,\ \nu,\ z$$

ermittelt, deren Bedeutung durch das nachstehende Formelsystem von selbst klar wird. Unter der Voraussetzung nämlich, dass die oben angeführten Grössen ihrem numerischen Werthe nach bekannt wären, würde man den gestörten Ort des Planeten durch folgende Ausdrücke erhalten:

$$M = M_0 + \mu_0 t + \Delta M$$
$$M = E - \frac{\sin \varphi_0}{\sin 1''} \sin E$$
$$[(r)] \sin V = a_0 \cos \varphi_0 \sin E$$
$$[(r)] \cos V = a_0 (\cos E - \sin \varphi_0)$$
$$\omega_0 = \pi_0 - \Omega_0$$
$$l = V + \omega_0 + \Delta\omega$$
$$(r) = [(r)]\,(1+\nu)$$
$$r^2 = (r)^2 + z^2,$$

in welchen Formeln die einzelnen Buchstaben die gebräuchliche Bedeutung haben; r und l sind dann die gestörten heliocentrischen Polarcoordinaten, wenn für die Durchrechnung der obigen Formeln bereits hinreichend genaue Werthe für ΔM, $\Delta\omega$, ν und z verwendet werden können.

Für die vorliegenden nächsten Zwecke genügt es jedoch aus bereits früher berührten Gründen, bei der Berechnung der numerischen Werthe der Differentialquotienten von jenen Störungswerthen ganz abzusehen, d. h. dieselben in erster Annäherung der Null gleich zu setzen, und ich stelle hier nachstehend nur kurz die Formeln zusammen, durch die ich unter dieser Voraussetzung zur Ermittlung der numerischen Werthe der Grössen ΔM, $\Delta\omega$, ν und z gelangt bin, ohne auf die systematische Entwicklung dieser Formeln einzugehen. In letzterer Rücksicht verweise ich auf den von Prof. F. Tietjen im Berliner astronomischen Jahrbuche pro 1877 gegebenen Aufsatz: „Specielle Störungen in Bezug auf Polarcoordinaten", sowie auf die von Professor v. Oppolzer im zweiten Bande seines Lehrbuches für

Bahnbestimmungen vorgenommenen Entwicklungen, wo sich auch die von mir hier für die Berechnung der speciellen Störungen benützte Integrationsform (Abschnitt *E*, pag. 257) abgeleitet findet.

Für die Berechnung der Componenten der störenden Kräfte sind die Lagen der Bahnebenen der störenden Planeten gegen die Bahn des gestörten Planeten zu ermitteln. Gelten für den Verlauf der Rechnung die Elemente Ω_1 und i_1 für den störenden, Ω_0 und i_0 für den gestörten Körper, und ist J die Neigung der beiden Bahnebenen gegen einander, Φ der Winkel zwischen der Durchschnittslinie der beiden Ebenen und der Knotenlinie des gestörten Planeten auf der Ekliptik, und analog Φ_1 der Winkel zwischen dieser Durchschnittslinie und der Knotenlinie des störenden Planeten, so hat man für die Bestimmung der letzteren drei Grössen die Gleichungen:

$$\begin{aligned}
\sin\tfrac{1}{2}J \sin\tfrac{1}{2}(\Phi+\Phi_1) &= \sin\tfrac{1}{2}(\Omega_1-\Omega_0)\sin\tfrac{1}{2}(i_1+i_0)\\
\sin\tfrac{1}{2}J \cos\tfrac{1}{2}(\Phi+\Phi_1) &= \cos\tfrac{1}{2}(\Omega_1-\Omega_0)\sin\tfrac{1}{2}(i_1-i_0)\\
\cos\tfrac{1}{2}J \sin\tfrac{1}{2}(\Phi-\Phi_1) &= \sin\tfrac{1}{2}(\Omega_1-\Omega_0)\cos\tfrac{1}{2}(i_1+i_0)\\
\cos\tfrac{1}{2}J \cos\tfrac{1}{2}(\Phi-\Phi_1) &= \cos\tfrac{1}{2}(\Omega_1-\Omega_0)\cos\tfrac{1}{2}(i_1-i_0);
\end{aligned}$$

ist nun L' die Länge in der Bahn und r_1 der Radiusvector des störenden Planeten und rechnet man weiter

$$\begin{aligned}
u' &= L'-(\Omega_1+\Phi_1)\\
\operatorname{tang} u &= \operatorname{tang} u' \cos J\\
\sin B_1 &= \sin u' \sin J\\
L_1 &= u+\Phi-\omega_0,
\end{aligned}$$

so findet sich aus

$$\begin{aligned}
\xi &= r_1 \cos B_1 \cos(L_1-v_0)\\
\eta &= r_1 \cos B_1 \sin(L_1-v_0)\\
\zeta &= r_1 \sin B_1
\end{aligned}$$

die Entfernung ρ der störenden von dem gestörten Planeten mittelst der Ausdrücke

$$\begin{aligned}
\rho \cos\vartheta \cos\theta &= \xi-r_0\\
\rho \cos\vartheta \sin\theta &= \eta\\
\rho \sin\vartheta &= \zeta,
\end{aligned}$$

in welchen Formeln v_0 und r_0 für den gestörten Planeten durch dessen Bahnelemente gegeben sind.

Setzt man nun für ein Störungsintervall von w mittleren Sonnentagen

$$\varkappa = \frac{(wk)\,10^7 m_1}{\sqrt{p}},$$

wo m_1 die störende Masse in Einheiten der Sonnenmasse, k die Constante des Sonnensystems und p den Parameter der gestörten Bahn ($p = a \cos \varphi^2$) vorstellt, und der Factor 10^7 bewirken soll, dass die Störungen sich in Einheiten der siebenten Decimalstelle ausgedrückt ergeben, und ferner:

$$K = \frac{1}{\rho^3} - \frac{1}{r_1^3},$$

so sind für jeden störenden Planeten die drei Störungscomponenten

$$U = \varkappa K r \eta$$

$$R = \varkappa \left\{ \frac{K\xi}{r} - \frac{1}{\rho^3} \right\}$$

$$W = \varkappa K \zeta$$

zu rechnen, und wenn die Summen dieser Störungscomponenten für die einzelnen störenden Planeten mit $\Sigma(U)$, $\Sigma(R)$ $\Sigma(W)$ bezeichnet werden, so dass in dem hier vorliegenden speciellen Falle:

$$\Sigma(U) = U ♃ + U_{♄}$$

$$\Sigma(R) = R ♃ + R_{♄}$$

$$\Sigma(W) = W ♃ + W_{♄}$$

ist, so hat man folgende Differentialausdrücke für die Ermittlung der Störungswerthe, wenn nur auf erste Potenzen der Massen Rücksicht genommen wird:

$$\frac{d^2 \nu}{dt^2} + \frac{k^2}{r^3} \nu = \Sigma(R) + \frac{2(wk)\sqrt{p}}{r^4} \int \Sigma(U) dt$$

$$\frac{d^2 z}{dt} + \frac{k^2}{r^3} z = \Sigma(W)$$

$$\frac{d\Delta M}{dt} = -2\mu\nu$$

$$\frac{d\Delta\omega}{dt} = \frac{1}{r^2} \int \Sigma(U) dt.$$

Die hier auftretenden Grössen, namentlich die Constante $\varkappa$ sind in der Form gebildet, wie dieselben mit Rücksicht auf die später gewählte Form der Integration unmittelbar für die numerische Rechnung geeignet sind.

Setzt man

$$[(u)] = \int \Sigma(U) dt,$$

so ist $[(U)]$ eine Grösse, welche durch eine einfache mechanische Quadratur ermittelt werden kann, und wenn daher weiter

$$[(R)] = \Sigma(R) + \frac{2(wk)\sqrt{p}}{r^4} [(U)]$$

genommen wird, so hat man die folgenden schliesslichen Differentialausdrücke für die Störungsgrössen:

$$\frac{d^2\nu}{dt^2} + \frac{k^2}{r^3}\nu = \Sigma[(R)]$$

$$\frac{d^2z}{dt^2} + \frac{k^2}{r^3}z = \Sigma(W)$$

$$\frac{d\Delta M}{dt} = -2\mu\nu$$

$$\frac{d\Delta\omega}{dt} = \frac{1}{r^2}[(U)],$$

deren Bestehen in den oben erwähnten Schriften begründet wird.

Die Ermittlung von ν und z aus den beiden ersten Gleichungen würde nun eine indirecte Rechnung nöthig machen, da für die Aufstellung der Differentialquotienten die Kenntniss der daraus durch Integration zu ermittelnden Werthe schon vorausgesetzt wird. Diese indirecte Rechnung wird nun für eine Störungsrechnung innerhalb der hier beabsichtigten Genauigkeitsgrenzen, da die numerischen Werthe der Differentialquotienten der Störungswerthe mit constanten Elementen berechnet werden sollen, so dass also für diese Berechnung r und v mit r_0 und v_0 identificirt werden, durch das von Oppolzer eingeschlagene Verfahren in folgender Art vermieden:

Der Differentialausdruck

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} + \frac{k^2}{r_0^3}\xi = A$$

für die Störung in irgend einer Coordinate ξ gibt in Verbindung mit den beiden für die ungestörte Bewegung geltenden Gleichungen:

$$\frac{d^2x_0}{dt^2}+\frac{k^2}{r_0^3}x_0=0$$

$$\frac{d^2y_0}{dt^2}+\frac{k^2}{r_0^3}y_0=0$$

die beiden Ausdrücke

$$x_0\frac{d^2\xi}{dt^2}-\xi\frac{d^2x_0}{dt^2}=Ax_0$$

$$y_0\frac{d^2\xi}{dt^2}-\xi\frac{d^2y_0}{dt^2}=Ay_0,$$

aus welchen wegen

$$x_0\frac{d^2\xi}{dt^2}-\xi\frac{d^2x_0}{dt^2}=\frac{d\left(x_0\frac{d\xi}{dt}-\xi\frac{dx_0}{dt}\right)}{dt}$$

$$y_0\frac{d^2\xi}{dt^2}-\xi\frac{d^2y_0}{dt^2}=\frac{d\left(y_0\frac{d\xi}{dt}-\xi\frac{dy_0}{dt}\right)}{dt}$$

die Gleichungen

$$x_0\frac{d\xi}{dt}-\xi\frac{dx_0}{dt}=\int Ax_0dt+C_1$$

$$y_0\frac{d\xi}{dt}-\xi\frac{dy_0}{dt}=\int Ay_0dt+C_2$$

folgen, in welchen aber die Integrations Constanten C_1 und C_2 der Null gleich sein müssen, wenn die Integrale für die Epoche der Osculation der Elemente verschwinden sollen, wie dieses bei der Berechnung der speciellen Störungen stets vorausgesetzt wird. Diese beiden Gleichungen vereinigen sich unmittelbar zu dem Ausdrucke

$$\xi\left(x_0\frac{dy_0}{dt}-y_0\frac{dx_0}{dt}\right)=y_0\int Ax_0dt-x_0\int Ay_0dt,$$

in welchem einerseits bekanntlich

$$x_0\frac{dy_0}{dt}-y_0\frac{dx_0}{dt}=r_0^2\frac{dv_0}{dt}=k\sqrt{p_0},$$

und anderseits

$$x_0 = r_0 \cos v_0$$
$$y_0 = r_0 \sin v_0$$

wird, wenn man die Bahnebene des gestörten Planeten als die Ebene der Coordinaten x_0, y_0 annimmt und die positive x-Achse in die Richtung nach dem Perihel des Planeten legt, und wenn ausserdem noch die Masse des gestörten Planeten der Null gleich gesetzt wird. Damit erhält man für ξ den Ausdruck

$$\xi = \frac{1}{k\sqrt{p_0}} \{r_0 \sin v_0 \int A r_0 \cos v_0 dt - r_0 \cos v_0 \int A r_0 \sin v_0 dt\},$$

welcher Ausdruck bei der wirklichen Rechnung äusserst einfach zu behandeln ist, da die Grössen $r_0 \sin v_0$ und $r_0 \cos v_0$ schon früher für die Berechnung der Störungscomponenten ermittelt sein müssen.

Die Anwendung dieser Relation auf die obigen Differentialausdrücke für die Störungsgrössen gibt nun, wenn zur Abkürzung

$$\int \Sigma[(R)] r_0 \cos v_0 = N_s$$
$$\int \Sigma[(R)] r_0 \sin v_0 = N_c$$
$$\int \Sigma(W) r_0 \cos v_0 = Z$$
$$\int \Sigma(W) r_0 \sin v_0 = Z_c$$

gesetzt wird, für die Integrale der obigen Differentialausdrücke der Störungsgrössen die Gleichungen:

$$\nu = N_s . r_0 \sin v_0 - N_c . r_0 \cos v_0$$
$$z = Z_s . r_0 \sin v_0 - N_c . r_0 \cos v_0$$
$$\Delta M = -\frac{80\mu_0}{10^7} \int \nu dt$$
$$\Delta\omega = \frac{(wk)\sqrt{p_0}}{10^7 \sin 1''} \int \frac{[(U)]}{r_0^2} dt;$$

die constanten Factoren in den beiden letzten Ausdrücke sind so angesetzt, dass die Störungen ΔM und $\Delta\omega$ in Bogensecunden ausgedrückt erscheinen.

Für den gestörten Planeten wurden die oben am Schlusse der vorbereitenden Rechnungen angeführten Bahnelemente zur

Rechnung benützt; für die störenden Planeten wurde angenommen, und zwar:

für	♃	♄
Ω_1	99° 8′ 57″0,	112° 40′ 4″0
i_1	1 18 37·5,	2 29 14·6,

welche Annahmen der Mitte des in Betracht kommenden Zeitraumes entsprechen.

Damit fanden sich zunächst die Constanten:

für	♃	♄
Φ	176°41′38″5	173° 7′ 4″8
Φ_1	115 25 55·5	98 34 8·0
$\Phi-\omega_0$	29 56 40·0	26 22 6·3
$\Omega_1+\Phi_1$	214 34 52·5	211 14 12·0
J	10 11 44·7	10 14 19·5

Als Zeiteinheit für die Berechnung der Differentialquotienten der hier auftretenden Grössen wurde ein Zeitraum von 40 mittleren Sonnentagen ($w = 40$) angenommen und die Rechnung selbst für Jupiter fünfstellig, für Saturn jedoch nur vierstellig und zwar für dieselben Zeitepochen durchgeführt, für welche nach einer oben gegebenen Zusammenstellung die Störungen der Elemente nach der Methode der Variation der Constanten ermittelt worden waren. Indem dann die mechanische Integration zwischen den Zeitgrenzen 1878 April 9·0 (Epoche der Osculation) und 1875 September 12·0 ausgeführt wurde, ergaben sich zunächst die in der nachstehenden Tafel enthaltenen Werthe für die Grössen $[(U)]$, N_s, N_c, Z_s, Z_c und zwar in Einheiten der siebenten Decimale, und hieraus mittelst der oben gegebenen Formeln die Störungswerthe ΔM, $\Delta\omega$, ν und z, welche in dem zweiten Theile der Tafel angeschlossen sind (ν und z in Einheiten der siebenten Decimale, ΔM und $\Delta\omega$ in Bogenmaasse).

Mittlere Ecliptik 1880·0.

Datum	$[(U)]$	N_s	N_c	Z_s	Z_c	ΔM	$\Delta\omega$	ν	z
1875 September 12	+2919·8	+473·4	+3376·9	+517·3	−810·8	+5′ 6″83	−1′47″86	+9383	−3285
October 22	+2932·0	+257.1	+3244·1	+524·1	−806·5	+4 22·12	−1 41.53	+8605	−3276
December 1	+2929·2	+ 53·6	+3087·4	+535·8	−797·2	+3 41·24	−1 35 11	+7817	−3231
1876 Jänner 10	+2911·0	−134·1	+2908·0	+552·0	−782·0	+3 4·30	−1 28·64	+7026	−3155
Februar 19	+2877·3	−302·5	+2707·8	+570·3	−760·2	+2 31·29	−1 22·12	+6243	−3048
März 30	+2827·7	−448 3	+2489.9	+589·7	−731·2	+2 2·14	−1 15·60	+5477	−2914
Mai 9	+2762·3	−568·8	+2257·5	+608·4	−694·9	+1 36 73	−1 9·11	+4737	−2756
Juni 18	+2681·1	−661·4	+2014·6	+624·9	−651.5	+1 14·93	−1 2 66	+4031	−2577
Juli 28	+2584·5	−724·6	+1766·1	+637·5	−601·5	+0 56·54	−0 56·31	+3366	−2382
September 6	+2472·7	−757·4	+1516·7	+644·8	−545·8	+0 41·34	−0 50·08	+2751	−2174
October 16	+2346·3	−760·0	+1271·7	+645·3	−485·4	+0 29·07	−0 44·02	+2190	−1956
November 25	+2206·2	−733·4	+1037·3	+638·1	−421·6	+0 19 44	−0 38·19	+1690	−1732
1877 Jänner 4	+2053·3	−680.4	+ 818·9	+622·1	−356·1	+0 12·13	−0 32·60	+1255	−1508
Februar 13	+1888·8	−604·8	+ 621·8	+597·0	−290·7	+0 6·84	−0 27·34	+ 885	−1287
März 25	+1714·3	−511·9	+ 450·3	+562·5	−227·2	+0 3 22	−0 22·43	+ 582	−1074
Mai 4	+1531·5	−408·0	+ 307·6	+519·1	−167·6	+0 0·93	−0 17·94	+ 345	− 871
Juni 13	+1342·4	−300·5	+ 195·4	+467·4	−114·1	−0 0 32	−0 13·89	+ 169	− 684
Juli 23	+1149·3	−196·6	+ 113·4	+408·7	− 68·0	−0 0 84	−0 10·33	+ 49	− 514
September 1	+ 954·7	−103·9	+ 59·1	+344·6	− 30·6	−0 0 91	−0 7·29	− 21	− 367
October 11	+ 761·6	− 28·9	+ 28·3	+277·3	− 3·2	−0 0·70	−0 4·77	− 53	− 243
November 20	+ 573·1	+ 23·0	+ 15·0	+209·2	+ 13·7	−0 0·42	−0 2·81	− 55	− 144
December 30	+ 392·5	+ 48·8	+ 12·1	+142·8	+ 20·5	−0 0·19	−0 1·39	− 39	− 72
1878 Februar 8	+ 223·4	+ 47·7	+ 11·7	+ 80·4	+ 17·9	−0 0·05	−0 0·48	− 18	− 25
März 20	+ 69·8	+ 21·4	+ 6·5	+ 24.7	+ 7·4	0 0·00	−0 0·05	− 2	− 3
April 29	− 64·4	− 26·2	− 10·0	− 22·1	− 8·4	0 0·00	−0 0·04	− 3	− 3
Juni 8	− 175·0	− 89·6	− 42·6	− 58·4	− 26·9	+0 0·06	−0 0·38	− 28	− 21

Interpolirt man aus der voranstehenden Tafel die Werthe der Störungen für die Zeiten der Normalorte, so erhält man:

	ΔM	$\Delta\omega$	ν	z
1875 Nov. 15·5	+3′56″62	−1′37″61	+8122	−3252
1876 Jan. 28·5	+2 48 55	−1 25·62	+6663	−3109
1877 Feb. 2·0	+ 8·10	− 28·76	+ 980	−1349
1877 Apr. 15·0	+ 1·87	− 20·02	+ 450	− 965
1878 Apr. 6·5	0·00	0·00	0	0

Die Grösse z tritt erst bei dem Übergange vom heliocentrischen auf den geocentrischen Ort in die Rechnung ein und es sind hier statt der bereits oben für dieses Elementensystem gegebenen Gauss'schen Constanten für die Darstellung der Normalorte mit Berücksichtigung der Störung z jetzt die Relationen

$$x = 9\cdot9893394\,(r)\sin(125°47'22''23 + l) + 9\cdot3402180\,z$$
$$y = 9\cdot8894342\,(r)\sin(\ 46\ 19\ 17\cdot16 + l) + 9_n8004923\,z$$
$$z = 9\cdot8251158\,(r)\sin(\ 21\ 20\ 19\cdot21 + l) + 9\cdot8713935\,z$$

zu benützen, indem etwa die z-Grössen mit den Sonnencoordinaten vereinigt werden, so dass im vorliegenden Falle statt der reinen Sonnencoordinaten die folgenden corrigirten Werthe zu verwenden sind:

	$X+z_x$	$Y+z_y$	$Z+z_z$
1875 Nov. 15·5	−0·5911508	−0·7266435	−0·3156109
1876 Jan. 28·5	+0·6132154	−0·7070209	−0·3070804
1877 Feb. 2·0	+0·6826246	−0·6523620	−0·2831879
1877 Apr. 15·0	+0·9053248	+0·3983353	+0·1727377
1878 Apr. 6·5	+0·9575884	+0·2691940	+0·1168003

Mit diesen Grössen gelangt man durch das oben erwähnte Formelsystem zu den gestörten Werthen der heliocentrischen und geocentrischen Coordinaten. Es fand sich hiernach folgende Darstellung der Normalorte:

Normalort	1	2	3	4	5
$M_0+\mu_0 t+\Delta M$	224°39′29″42	287°25′42″05	301°24′56″40	313°51′26″57	15°28′ 9″10
E	221 26 46·74	283 31 35·13	297 5 45·19	310 8 54·08	16 52 40·[illegible]
V	218 19 42·98	229 42 54·10	292 41 6 91	306 19 46·51	18 20 56·30
$+\omega_0+\Delta\omega=l$	5 8 3·87	16 26 26·93	79 25 36·65	98 4 24·99	165 5 54·80
log [(r)]	0·5307938	0·5258955	0.4869797	0·4796772	0·4673590
log (1+ν)	0·0008526	0·0002893	0·0000426	0·0000195	0·0000000
log (r)	0·5311464	0·5256848	0·4870223	0·4796967	0·4673590
α	34°46′28″44	81°30′56″57	114°53′21″07	116° 7′48″35	208° 5′35″98
δ	+16°33′37″19	+19°9′24″88	+50°52′ 2″92	+48°12′28″63	− 3° 1′54″51
log Δ	0·386412	0·512059	0·348990	0·467697	0·239694

Das hier zu Grunde liegende Elementensystem lässt demnach unter Berücksichtigung erster Potenzen der Störungen für die benützten Normalorte die folgenden im Sinne: Normalort-Rechnung angesetzten Fehler übrig:

	dα	dδ
1.	—2'39"0	—1'21"7
2.	—1 35·9	—0 44·1
3.	+0 40·1	+0 19·1
4.	+0 20·6	+0 5·8
5.	—3 24·3	+2 19·3

Bevor ich an eine nach strengen Principien durchzuführende Verbesserung der eben benützten Elemente unter Berücksichtigung dieses Fehlertableaus gehe, soll in aller Kürze ein theilweiser Vergleich der hier gewonnenen Störungsresultate mit den Ergebnissen der Berechnung der Elementenstörungen hier eingeschaltet werden.

Ich habe für den von der Osculationsepoche am entferntesten gelegenen Normalort, nämlich für 1875 Nov. 15·5, aus der früher gegebenen Tafel die Elementenstörungen durch Interpolation entlehnt und als die für diese Zeit geltenden Störungswerthe gefunden:

ΔL	+ 7'15"15
$\Delta\pi$	—17 30·02
$\Delta\Omega$	+ 55·53
$\Delta\varphi$	+ 1 59·73
Δi	— 0·09
$\Delta\mu$	— 0"6392

damit erhält man als die für diese Epoche osculirenden Elemente

L	49° 8'13"4
M	225 0 18·1
π	184 7 55·3
Ω	37 41 22·1
φ	4 53 29·1
i	20 59 10·2
μ	621"5330
log a	0·504361

und diese geben die geocentrischen Coordinaten

$$1875\ 15{\cdot}5 \quad \alpha = 34°46'28{\cdot}0 \quad \delta = +16°33'35{\cdot}9,$$

welche innerhalb der Unsicherheit der für diesen Vergleichszweck blos sechsstellig geführten logarithmischen Rechnung mit der durch die andere Methode gebotenen Darstellung stimmen.

Für die strenge Ausgleichung der oben für die einzelnen Normalorte ermittelten Fehler nach den Principien der Methode der kleinsten Quadrate sind zunächst die Differentialquotienten zwischen den Änderungen der Elemente und den Änderungen der geocentrischen Coordinaten abzuleiten, und da es sich hier um äquatoriale Coordinaten (α, δ) handelt, so kommen die ebenfalls bereits früher angesetzten äquatorialen Elemente in Betracht, welche hier nochmals angesetzt werden mögen, da die zu ermittelnden Verbesserungen sich auf dieses System beziehen werden.

Bertha. (154)

Epoche und Osculation 1878 Feber 9·0 mittl. Zeit Berlin.
Mittlerer Äquator und Äquinoctium 1880·0.

$$
\begin{aligned}
L' &= 203°\ 6'\ 6{\cdot}0 \\
M &= 15\ 54\ 4{\cdot}5 \\
\pi' &= 187\ 12\ 1{\cdot}5 \\
\Omega' &= 19\ 6\ 43{\cdot}7 \\
i' &= 41\ 57\ 11{\cdot}0 \\
\varphi &= 4\ 51\ 29{\cdot}4 \\
\mu &= 622{\cdot}1722 \\
\log a &= 0{\cdot}504064
\end{aligned}
$$

Ausserdem wurden für die nächsten Zwecke statt der Elemente π' und φ die Elemente Φ' und Ψ' mittelst der Relationen

$$\Phi' = \frac{\sin\varphi}{\sin 1''} \sin \pi'$$

$$\Psi' = \frac{\sin\varphi}{\sin 1''} \cos \pi'$$

eingeführt und hiefür im vorliegenden Falle gefunden

$$\Phi' = -2189{\cdot}5, \quad \Psi' = -17330{\cdot}7.$$

Die Differentialquotienten für die Verbesserung dieser Elemente habe ich nach den durch Oppolzer's Lehrbuch, Band II gebotenen Formeln gerechnet, dieselben jedoch vor der weiteren Benützung durch directe Variation der Elemente geprüft.

Ich habe nämlich mit den Annahmen

$$
\begin{aligned}
dL' &= +100'' \\
d\Phi' &= +100 \\
d\Psi' &= +100 \\
d\Omega' \sin i' &= +100 \\
di' &= +100 \\
d\mu &= +\ \ 1 \text{ für die erste und zweite Opposition} \\
d\mu &= +\ 10 \text{ für die dritte Opposition}
\end{aligned}
$$

die geocentrischen Coordinaten für die Zeiten der Normalorte sowohl direct, als auch mit Hilfe der Werthe der Differentialquotienten berechnet und eine befriedigende Übereinstimmung gefunden; ich erhielt nämlich im Sinne: Normalort — Rechnung.

	durch directe Rechnung,		durch die Differentialquotienten	
Normalort	$d\alpha \cos\delta$	$d\delta$	$d\alpha \cos\delta$	$d\delta$
1.	—12′40″9	—10′50″2	—12′38″6	—10′48″1
2.	— 8 44·0	— 7 5·8	— 8 43·8	— 7 4·7
3.	— 2 29·4	+ 3 29·3	— 2 30·3	+ 3 28·4
4.	— 1 9·6	+ 2 13·4	— 1 10·1	+ 2 13·0
5.	+ 7 58·7	— 41·8	+ 7 52·8	— 39·7

Auf diese Art gelangte ich zu folgenden Bedingungsgleichungen für die Verbesserung der Elemente, deren Zahlencoëfficienten logarithmisch angesetzt sind, und in welchen rücksichtlich der Fehler in den Rectascensionen bereits $d\alpha \cos\delta$ statt $d\alpha$ eingeführt ist.

Für die Rectascensionen

2 18306	=	9·96841 dL'	$+2_n92317\ d\mu$	$+0_n14347\ d\Phi'$	+0·14241 $d\Psi'$	+9·59906 $d\Omega'$ sin i'	$+9_n60099\ di'$
1 95711	=	9·80581	$+2_n75991$	$+9_n96202$	+0.01508	+9·40364	$+9_n61543$
1·40320	=	0·16311	$+2_n82053$	+0·15448	+0·39368	$+9_n70326$	+8·95906
1·17651	=	0·02301	$+2_n65602$	+0·09499	+0·22479	$+9_n52669$	+8·88377
2_n30968	=	0·12205	+1·31330	+0·34782	$+0_n05769$	+9·74552	$+9_n04715$

Für die Declinationen.

1_n91222	=	9·89830 dL'	$+2_n84324\ d\mu$	$+0_n05324\ d\Phi'$	+0·08745 $d\Psi'$	$+0_n11370\ d\Omega'$ sin i'	+9·67541 di'
1_n64836	=	9·78008	$+2_n70430$	$+9_n85890$	+0·01800	$+9_n93927$	+9·67533
1·28103	=	8_n72725	+1·86223	+9·10545	$+9_n36916$	+9·44466	+0·12383
0·76343	=	8_n87491	+1·58576	$+8_n84107$	$+9_n15507$	+9·65360	+9·96971
2·14395	=	0_n07152	+1·02410	$+0_n30916$	+9·94711	+0·17664	$+9_n10128$

Da allen Normalorten gleiches Gewicht zuerkannt wurde, so können aus diesen Bedingungsgleichungen sogleich die Normalgleichungen abgeleitet werden; um jedoch die Rechnung möglichst einfach und homogen zu gestalten, wurden neue Unbekannte von der Eigenschaft eingeführt, dass für jede derselben der grösste Coëfficient der positiven Einheit gleich ist; ausserdem wurde der grösste Fehler als Fehlereinheit angenommen. Unter dieser Voraussetzung hat man für die neuen Unbekannten die Relationen:

$$0\cdot16311\ dL = x \qquad 0\cdot39368\ d\Psi' = u$$
$$2_n92317\ d\mu = y \qquad 0\cdot17664\ d\Omega' \sin i' = v$$
$$0\cdot34782\ d\Phi' = z \qquad 0\cdot12383\ di' = w$$

2·30968 = log der Fehlereinheit,

und die Bedingungsgleichungen sind jetzt die folgenden (logarithmisch):

Rectascensionen.

9_n87338	=	$9 \cdot 80530\,x$	$+0 \cdot 00000\,y$	$+9_n79565\,z$	$+9 \cdot 74873\,u$	$+9 \cdot 42242\,v$	$+9_n47716\,w$
9_n64743	=	$9 \cdot 64270$	$9 \cdot 83674$	9_n61420	$9 \cdot 62140$	$9 \cdot 22700$	9_n49160
9.09352	=	$0 \cdot 00000$	$9 \cdot 89736$	$9 \cdot 80666$	$0 \cdot 00000$	9_n52662	$8 \cdot 83523$
$8 \cdot 86683$	=	$9 \cdot 85990$	$9 \cdot 73285$	$9 \cdot 74717$	$9 \cdot 83111$	9_n35005	$8 \cdot 75994$
0_n00000	=	$9 \cdot 95894$	8_n39013	$0 \cdot 00000$	9_n66401	$9 \cdot 56888$	8_n92332

Declinationen.

9_n60254	=	$9 \cdot 73519\,x$	$+9.92007\,y$	$+9_n70542\,z$	$+9 \cdot 69377\,u$	$+9_n93706\,v$	$+9 \cdot 55158\,w$
9_n33868	=	$9 \cdot 61697$	$9 \cdot 78113$	9_n51108	$9 \cdot 62432$	9_n76263	$9 \cdot 55150$
$8 \cdot 97135$	=	8_n56414	8_n93906	$8 \cdot 75763$	8_n97548	$9 \cdot 26802$	$0 \cdot 00000$
$8 \cdot 45375$	=	8_n71180	8_n66259	8_n49325	8_n76139	$9 \cdot 47696$	$9 \cdot 84588$
$9 \cdot 83427$	=	9_n90841	8_n10099	9_n96134	$9 \cdot 55343$	$0 \cdot 00000$	8_n97745

Die Vereinigung dieser Bedingungsgleichungen gibt weiter die Normalgleichungen:

$+4 \cdot 0799\,x$	$+2 \cdot 8170\,y$	$+1 \cdot 7057\,z$	$+1 \cdot 7727\,u$	$-1 \cdot 4603\,v$	$+0 \cdot 0510\,w$	=	$-2 \cdot 2704$
$+2 \cdot 8170$	$+3 \cdot 4545$	$-0 \cdot 7341$	$+2 \cdot 6869$	$-1 \cdot 1271$	$-0 \cdot 0324$	=	$-1 \cdot 3726$
$+1 \cdot 7057$	$-0 \cdot 7341$	$+3 \cdot 4859$	$-0 \cdot 6822$	$-0 \cdot 4913$	$+0 \cdot 1332$	=	$-0 \cdot 5760$
$+1 \cdot 7727$	$+2 \cdot 6869$	$-0 \cdot 6822$	$+2 \cdot 7230$	$-0 \cdot 7886$	$+0 \cdot 0051$	=	$-0 \cdot 0252$
$+1 \cdot 4603$	$-1 \cdot 1271$	$-0 \cdot 4913$	$-0 \cdot 7886$	$+2 \cdot 6067$	$-0 \cdot 4121$	=	$+0 \cdot 4801$
$+0 \cdot 0510$	$-0 \cdot 0324$	$+0 \cdot 1332$	$+0 \cdot 0051$	$-0 \cdot 4121$	$+1 \cdot 9556$	=	$+0 \cdot 2867$

aus welchen endlich die nachstehenden Bestimmungsgleichungen für die Ermittlung der Unbekannten folgen:

$+4\cdot07990\,x$	$+2\ 81700\,y$	$+1\cdot70570\,z$	$-1\cdot77270\,u$	$-1\cdot46030\,v$	$+0\cdot05100\,w$	$=$	$-2\cdot27040$
	$+1\cdot50945$	$-1\cdot91181$	$+1\cdot46293$	$-0\cdot11882$	$-0\cdot06761$	$=$	$+0\cdot19502$
		$+0\cdot35144$	$+0\cdot42955$	$-0\cdot03128$	$+0\cdot02625$	$=$	$+0\cdot62018$
			$+0\cdot00995$	$-0\cdot00072$	$+0\cdot01639$	$=$	$+0.01423$
				$+2\cdot07185$	$-0\cdot39564$	$=$	$-0\cdot26094$
					$+1\cdot84742$	$=$	$+0\cdot20423$

Diese Bestimmungsgleichungen ergaben zunächst eine einfache Probegleichung für die nachherige Ermittlung der Unbekannten, nämlich die Gleichung:

$$+4\cdot07990\,x \quad +4\cdot32645\,y \quad +0\cdot14533\,z \quad +3\cdot67513\,u \quad +0\cdot46073\,v \quad +1\cdot47781\,w = -1\cdot49768$$

und für die Unbekannten selbst folgende logarithmische Werthe:

$$\begin{aligned}
\log x &= 9_n83895, & (2\cdot14657);\\
\log y &= 9_n89388, & (9_n38651);\\
\log z &= 9\cdot36408, & (1\cdot96186);\\
\log u &= 0\cdot09350, & (1\cdot91600);\\
\log v &= 9_n02050, & (2\cdot13304);\ \sin i'\\
\log w &= 9\cdot04355, & (2\cdot18585);
\end{aligned}$$

die neben den Unbekannten in Klammern angesetzten Werthe sind hiebei diejenigen Multiplicatoren, welche die neuen Unbekannten auf die ursprünglichen, nämlich auf die gesuchten Elementen-Correctionen zurückführen.

Die Einführung dieser Werthe der Unbekannten in die eben angesetzte Probegleichung reducirt die linke Seite derselben auf die Grösse —1·49766, was im Vergleiche zur rechten Seite der Gleichung eine befriedigende Übereinstimmung gibt. Zudem lehrt die Elimination der Unbekannten, dass die Summe der Fehlerquadrate von

+2·46000 auf +0·00155 herabgehen soll, was mit Rücksicht auf die angenommene Fehlereinheit

(log Fehlereinheit = 2·30968)

in der ursprünglichen Einheit, d. i. in Bogensecunden den Werth

47"87

gibt, welches Resultat der Bestätigung durch die directe Nachrechnung bedarf. Mit Berücksichtigung der oben angesetzten Multiplicatoren erhält man endlich als Correctionen der äquatorialen Elemente:

$$dL' = -\ 96"720$$
$$d\mu = +\ 0"19072$$
$$d\Phi' = +\ 21"181$$
$$d\Psi' = +102"212$$
$$d\Omega' = -\ 21"302$$
$$di' = +\ 16"959$$

Die Substitution dieser Werthe in die ursprünglichen Bedingungsgleichungen zeigt für die einzelnen Normalorte die nachstehenden übrig bleibenden Fehler an:

Normalort	$d\alpha \cos\delta$	$d\delta$
1.	−2"68	+0"17
2.	+5·16	−1·31
3.	+0·28	+2·67
4.	−0·59	−2·13
5.	−0·45	−0·55

und man hat somit hieraus als Summe der Fehlerquadrate den Werth 48"15,

welcher mit dem obigen befriedigend übereinstimmt.

Die eben ermittelten Correctionen der Elemente geben in Verbindung mit den Ausgangswerthen dieser Elemente zunächst das äquatoriale System:

$$L' = 203°4'29"28$$
$$\mu = 622"36292$$
$$\Phi' = -2168"319$$
$$\Psi' = -17228"488$$
$$\Omega' = 19°\ 6'22"40$$
$$i' = 41\ 57\ 27\ 96$$

rücksichtlich welches Systems etwa noch zu bemerken wäre, dass zufolge der Gleichung für $d\Psi'$, beziehungsweise für u wegen des kleinen Factors von u (derselbe ist +0·00995), die Bestimmung von Ψ' in Etwas unsicher ist.

Geht man von Φ' und Ψ' auf die Elemente ☊′ und φ zurück, so erhält man für dieselben

$$☊' = 19° \; 6' 22''40$$
$$\varphi = \; 4 \; 49 \; 44·98$$

und wenn nunmehr endlich die äquatorialen Elemente auf die Ekliptik reducirt werden, so ergibt sich als das Resultat der bisherigen, mit Rücksicht auf erste Potenzen der Störungen durch Jupiter und Saturn durchgeführten Elementen-Verbesserung das folgende verbesserte System:

(154) Bertha.

Epoche und Osculation 1878 April 9·0 mittl. Zeit Berlin.
Mittl. Ekliptik und Äquin. 1880·0

$L' = 200°16'54''95$
$M = \; 15 \; 54 \;\; 5·27$
$\pi = 184 \; 23 \; 49·68$
☊ $= \; 37 \; 39 \; 32·53$
$i = \; 20 \; 59 \; 20·90$
$\varphi = \;\; 4 \; 49 \; 44·98$
$\mu = \; 622''36292$
$\log a = \; 0·5039753$

Rechnet man mit diesen Elementen die Darstellung der Normalorte unter Beibehaltung der oben ermittelten Störungen ΔM, $\Delta\omega$, ν und z, so bleiben in den beiden geocentrischen Coordinaten α und δ folgende unausgeglichene Fehler und zwar im Sinne Normalort—Rechnung übrig:

	$d\alpha \cos\delta$	$d\delta$
1.	—2·72	+0·25
2.	+5·27	—1·28
3.	—0·07	+2·51
4.	—0·69	—2·28
5.	—0·49	+0·34;

dieses Fehlerschema zeigt eine befriedigende Übereinstimmung mit dem früher durch Substitution der Werthe der Unbekannten in die Bedingungsgleichungen erhaltenen; die Summe der Fehlerquadrate ist hier 48·76.

III. Fortsetzung der Störungsrechnung in strenger Form, Ephemeriden.

Da das befriedigende Zusammenstimmen der eben gewonnenen Resultate eine hinreichende Bürgschaft für die Richtigkeit der bisherigen Rechnungsoperationen gewährt, so habe ich das eben erhaltene, verbesserte Elementensystem einer strengen Berechnung der Störungen durch Jupiter und Saturn nach der Methode der Variation der Constanten und der Aufstellung von Ephemeriden für den geocentrischen Lauf des in Rede stehenden Planeten zu Grunde gelegt. Die Wiederholung der Störungsrechnung in der hier gewählten ganz strengen Form nach rückwärts schien mir für den Augenblick nicht nöthig, und ich habe dieselbe desshalb auf eine spätere Zeit verschoben, wo dieselbe gelegenheitlich einer definitiven Bahnbestimmung nachgetragen werden kann. Dagegen habe ich die Störungen von der Osculationsepoche an nach vorwärts bis zum Beginn des Jahres 1881 und zwar der grösseren Verlässlichkeit der Elemente wegen für Jupiter mittelst sechsstelliger, für Saturn mittelst fünfstelliger Rechnung ermittelt; als Zeitintervall für diese Störungsrechnung wurde wieder ein Zeitraum von 40 Tagen angenommen und für die Massen der störenden Planeten die oben gemachten Angaben beibehalten.

Die nachstehenden beiden Tafeln geben die numerischen Werthe der Differentialquotienten der Elementenstörungen für Jupiter und Saturn gesondert; die für die Rechnung nöthigen Coordinaten der störenden Planeten sind dem Berliner astronomischen Jahrbuche entlehnt, welches dieselben für Jupiter bis Beginn des Jahres 1879, für Saturn bis 1880 nach Bouvard's Tafeln, von diesen Epochen ab aber für beide Planeten nach den neueren Tafeln von Le Verrier gibt; ich habe die Stelle dieses Überganges in der nachfolgenden Zusammenstellung der Differentialquotienten für jeden der beiden Planeten durch einen Horizontalstrich bezeichnet.

Jupiter.

Mittlere Ekliptik 1880·0.

Datum	$40\,dL:dt$	$40\,d\pi:dt$	$40\,d\Omega:dt$	$40\,d\varphi:dt$	$40\,di:dt$	$1600\,d\mu:dt$
1877 Dec. 30	+ 3″639	+ 26″112	— 2″003	— 7″673	+ 1″028	+ 1″5212
1878 Feb. 8	+ 4·815	+ 21·747	— 1·445	— 7·293	+ 1·030	+ 1·3940
März 20	+ 5·974	+ 19·244	— 0·907	— 6·797	+ 0·971	+ 1·2350
Apr. 29	+ 7·097	+ 19·082	— 0·434	— 6·218	+ 0·850	+ 1·0441
Juni 8	+ 8·172	+ 21·638	— 0·074	— 5·604	+ 0·669	+ 0·8216
Juli 18	+ 9·182	+ 27·167	+ 0·121	— 5·008	+ 0·433	+ 0·5685
Aug. 27	+ 10·112	+ 35·804	+ 0·104	— 4·486	+ 0·154	+ 0·2819
Oct. 6	+ 10·945	+ 47·565	— 0·171	— 4·100	— 0·156	— 0·0285
Nov. 15	+ 11·659	+ 62·331	— 0·740	— 3·907	— 0·479	— 0·3719
Dec. 25	+ 12·237	+ 79·900	— 1·637	— 3·962	— 0·794	— 0·7459
1879 Feb. 3	+ 12·649	+ 99·961	— 2·880	— 4·320	— 1·077	— 1·1515
März 15	+ 12·877	+122·254	— 4·483	— 5·031	— 1·303	— 1·5914
Apr. 24	+ 12·880	+146·403	— 6·444	— 6·143	— 1·443	— 2·0686
Juni 3	+ 12·621	+172·052	— 8·750	— 7·702	— 1·469	— 2·5872
Juli 13	+ 12·041	+198·845	—11·377	— 9·752	— 1·352	— 3·1526
Aug. 22	+ 11·078	+226·452	—14·286	—12·345	— 1·061	— 3·7714
Oct. 1	+ 9·638	+254·508	—17·419	—15·531	— 0·568	— 4·4506
Nov. 10	+ 7·608	+282·735	—20·710	—19·365	+ 0·155	— 5·1995
Dec. 20	+ 4·835	+310·812	—24·064	—23.905	+ 1·135	— 6·0260
1880 Jan. 29	+ 1·120	+338·426	—27·363	—29·211	+ 2·391	— 6·9388
März 9	— 3·800	+365·303	—30·457	—35·337	+ 3·937	— 7·9433
Apr. 18	— 10·256	+391·208	—33·157	—42·315	+ 5·769	— 9·0405
Mai 28	— 18·673	+415·990	—35·218	—50·134	+ 7·856	—10·2188
Juli 7	— 29·569	+439·759	—36·342	—58·694	+10·124	—11·4469
Aug. 16	— 43·521	+463·092	—36·181	—67·739	+12·428	—12·6591
Sept. 25	— 61·085	+487·416	—34·366	—76·761	+14·514	—13·7344
Nov. 4	— 82·569	+515·528	—30·591	—84·895	+15·994	—14·4772
Dec. 14	—107·681	+551·976	—24·788	—90·804	+16·327	—14·5986

Saturn.

Mittlere Ekliptik 1880·0.

Datum	40 $dL:dt$	40 $d\pi:dt$	40 $d\Omega:dt$	40 $d\varphi:dt$	40 $di:dt$	1600 $d\mu:dt$
1877 Dec. 30	—0″559	— 3″429	—0″141	—0″160	+0″072	+0″0303
1878 Feb. 8	—0 526	— 3·573	—0·107	—0·213	+0·076	+0·0475
März 20	—0·478	— 3·834	—0·072	—0.258	+0·077	+0·0633
Apr. 29	—0·416	— 4·179	—0 039	—0 295	+0·076	+0·0774
Juni 8	—0·343	— 4·558	—0·008	—0·317	+0·073	+0·0890
Juli 18	—0·258	— 4 925	+0 019	—0.328	+0·068	+0·0975
Aug. 27	—0·164	— 5·217	+0·041	—0 326	+0 061	+0·1028
Oct. 6	—0·065	— 5·390	+0 058	—0·313	+0·053	+0·1046
Nov. 15	+0·039	— 5·397	+0·069	—0·293	+0 045	+0·1026
Dec. 25	+0·142	— 5 208	+0·073	—0·269	+0·036	+0·0969
1879 Feb. 3	+0·244	— 4·801	+0·071	—0·247	+0·027	+0·0873
März 15	+0·339	— 4·174	+0·062	—0·231	+0·018	+0·0739
Apr. 24	+0·425	— 3 336	+0·048	—0·224	+0·011	+0·0569
Juni 3	+0·499	— 2·306	+0·028	—0·234	+0 005	+0·0364
Juli 13	+0·555	— 1·118	+0 004	—0·262	+0·001	+0·0125
Aug. 22	+0·590	+ 0·186	—0·023	—0·310	—0 002	—0·0141
Oct. 1	+0·597	+ 1·560	—0·051	—0·381	—0 002	—0·0434
Nov. 10	+0 573	+ 2·943	—0 081	—0·475	—0·001	—0·0745
Dec. 20	+0·513	+ 4·245	—0·108	—0·590	+0·005	—0·1070
1880 Jan. 29	+0·411	+ 5·544	—0 133	—0 724	+0·012	—0·1399
März 9	+0·264	+ 6 658	—0·152	—0 869	+0·020	—0·1720
Apr. 18	+0 067	+ 7·601	—0·165	—1 020	+0·029	—0·2019
Mai 28	—0·179	+ 8·347	—0·170	—1·164	+0·038	—0·2278
Juli 7	—0·474	+ 8 902	—0·166	—1·293	+0·046	—0·2473
Aug. 16	—0·811	+ 9·298	—0 152	—1·389	+0·052	—0·2587
Sept. 25	—1·183	+ 9 590	—0·129	—1 443	+0·055	—0·2590
Nov. 4	—1·565	+ 9·876	—0 100	—1·439	+0·052	—0·2462
Dec. 14	—1·934	+10·266	—0·068	—1·370	+0·045	—0·2187

Ich habe die Wirkungen der beiden störenden Planeten summirt und auf diese summirten Werthe der Differentialquotienten die mechanische Quadratur angewendet, wodurch die Hilfsmittel für die Berechnung strenger Ephemeriden für den geocentrischen Lauf des Planeten gewonnen wurden.

Die Opposition des Jahres 1879 hat sich für die Beobachtung des Planeten sehr ungünstig gestaltet, da die Declination desselben im Verlaufe des ganzen Jahres eine sehr südliche ist und zur Zeit der Opposition —50°5 beträgt, so dass keine der Sternwarten unserer nördlichen Erdhälfte in der Lage war, den Planeten in dieser Opposition zu beobachten. Die nachstehende Ephemeride, die ich für diese Opposition mehr der Vollständigkeit wegen gebe, beruht auf den obigen Elementen, aus welchen sich für den Übergang auf den geocentrischen Ort die Relationen ergeben:

$$x = 9{\cdot}9893433 \sin(272°30'44{\cdot}44 + v)$$
$$y = 9{\cdot}8893969 \sin(193\ \ 2\ \ 39{\cdot}24 + v)$$
$$z = 9{\cdot}8251550 \sin(168\ \ 4\ \ \ 1{\cdot}61 + v).$$

(154) Bertha.

Ephemeride für die Opposition 1879.

12h mittl. Zeit Berl.	app α	app δ	log Δ	Lichtzeit
1879 Juni 25	19h52m45s74	—49° 9'23"0	0·364853	19m13s
26	19 51 49 84	—49 15 50·0	0·364406	19 12
27	19 50 52 72	—49 22 6·6	0·364004	19 11
28	19 49 54 43	—49 28 12·4	0·363646	19 10
29	19 48 55·02	—49 34 6·8	0·363332	19 9
30	19 47 54·56	—49 39 49·7	0·363065	19 9
Juli 1	19 46 53·10	—49 45 20·7	0·362843	19 8
2	19 45 50 71	—49 50 39·6	0·362667	19 8
3	19 44 47·46	—49 55 46·0	0·362538	19 7
4	19 43 43·39	—50 0 39·7	0·362456	19 7
5	19 42 38·57	—50 5 20·4	0·362420	19 7
6	19 41 33·09	—50 9 47·9	0·362431	19 7
7	19 40 27·01	—50 14 1·8	0·362489	19 7
8	19 39 20·40	—50 18 1·9	0·362594	19 7
9	19 38 13·34	—50 21 48·0	0·362745	19 8

12h mittl. Zeit Berl.	app α	app δ	log Δ	Lichtzeit
Juli 10	19h 37m 5·91	−50°25′20″1	0·362943	19m 8s
11	19 35 58·20	−50 28 38·0	0·363188	19 9
12	19 34 50·27	−50 31 31·5	0·363479	19 10
13	19 33 42·20	−50 34 30·3	0 363817	19 10
14	19 32 34·07	−50 37 4·5	0·364200	19 11
15	19 31 25·97	−50 39 23·7	0 364630	19 13
16	19 30 17·99	−50 41 28·2	0·365106	19 14
17	19 29 10·21	−50 43 17·9	0·365628	19 15
18	19 28 2 70	−50 44 52·7	0·366195	19 17
19	19 26 55·55	−50 46 12·7	0·366807	19 18
20	19 25 48·85	−50 47 17·8	0·367463	19 20
21	19 24 42 66	−50 48 8 2	0 368164	19 22
22	19 23 37·08	−50 48 43·9	0 368908	19 24
23	19 22 32 17	−50 49 5·1	0·369694	19 26
24	19 21 28·03	−50 49 11 8	0 370522	19 28
25	19 20 24·72	−50 49 4·2	0·371392	19 31
26	19 19 22·32	−50 48 42 5	0 372302	19 33
27	19 18 20·92	−50 48 6·9	0 373253	19 36
28	19 17 20·59	−50 47 17·6	0 374242	19 38
29	19 16 21·38	−50 46 14·8	0·375268	19 41
30	19 15 23·37	−50 44 58·9	0·376331	19 43
31	19 14 26·61	−50 43 30·1	0·377428	19 47

Opposition in A. R. Juli 13, 56 Lichtst. = 0·97, Grösse = 10·8.

Zur Berechnung einer Jahresephemeride für das Jahr 1880 habe ich die heliocentrischen Coordinaten des Planeten $\log r$ und u der strengen Störungsrechnung entnommen und zur Aufstellung der Gauss'schen Constanten für den Übergang auf den geocentrischen Ort die Werthe

$$\Omega = 37°34'56"0$$
$$i = 20\ 59\ 45·7,$$

welche der Jahresmitte entsprechen, benützt. Damit erhält man

$$x = 9·98937 \sin(125°41'52" + u)$$
$$y = 9·88924 \sin(\ 46\ 13\ 23 + u)$$
$$z = 9·82529 \sin(\ 21\ 16\ 59 + u).$$

Der Jahreslauf des Planeten ist dann durch die nachstehende Ephemeride bestimmt.

(154) Bertha.

Jahresephemeride für 1880.

0^h mittl. Zeit Berl.	α	δ	log Δ	log r
1879 Dec. 20	$20^h 48^m 9$	−35°36'3	0·607	0·525
1880 Jan. 9	21 18·8	−32 54·3	0·623	0·527
Jan. 29	21 48·7	−30 6·9	0 633	0·528
Feb. 18	22 18 1	−27 17·9	0·636	0·530
März 9	22 46·3	−24 32·0	0·633	0·531
März 29	23 13·0	−21 54·9	0·624	0 532
Apr. 18	23 38·0	−19 32·6	0·609	0·533
Mai 8	0 0·7	−17 31·7	0·588	0·534
Mai 28	0 20·5	−15 58·9	0 561	0 535
Juni 17	0 36·6	−15 0 6·	0 529	0·536
Juli 7	0 47·8	−14 42 3	0·494	0·537
Juli 27	0 52 6	−15 5·9	0·457	0·537
Aug. 16	0 49·6	−16 4·2	0·424	0 538
Sept. 5	0 38·7	−17 15·8	0 402	0 538
Sept. 25	0 22·5	−18 2·4	0 397	0·539
Oct. 15	0 5·9	−17 54 0	0·412	0 539
Nov. 4	23 54·4	−16 40·9	0·441	0·539
Nov. 24	23 50 5	−14 35·3	0·479	0·539
Dec. 14	23 54 2	−−11 55·1	0·519	0·539
Dec. 34	0 4·3	− 8 54 0	0 556	0·539

Eine ganz besondere Sorgfalt habe ich auf die Berechnung der Ephemeride für die Opposition 1880 verwendet, da die Beobachtungen dieser Opposition die Entscheidung über die grössere oder geringere Schärfe des letzten Elementensystems geben sollen; ich habe desshalb die Störungen für den ganzen Verlauf der Ephemeride, welche ich etwas weiter als sonst üblich ist, ausgedehnt habe, in aller Strenge berücksichtigt und durch die Integration der früher gegebenen Differentialquotienten der Elementenstörungen folgende Elementensysteme und heliocentrischen Coordinaten erhalten:

Epoche	1880 Juli 27·0	Aug. 16·0	Sept. 5·0	Sept. 25·0	Oct. 15·0	Nov. 4·0	Nov. 24·0
L	345°27'43"35	348°54'11"65	352°20'32"67	355°46'45"87	359°12'50"59	2°38'46"24	6° 4'32"26
π	185 31 24·26	185 35 17·49	185 39 16·68	185 43 22·02	185 47 33 84	185 51 52·75	185 56 19·59
☊	37 34 56·01	37 34 37 76	37 34 19·73	37 34 2·18	37 33 45·33	37 33 29·43	37 33 14·73
φ	4 43 41·34	4 43 7·91	4 42 32·21	4 41 54·23	4 41 14·05	4 40 31·83	4 39 47 81
i	20 59 45·40	20 59 51·36	20 59 57 87	21 0 4 91	21 0 12·42	21 0 20 30	21 0 28·42
μ	620"5042	620·3465	620·1814	620"0096	619·8319	619·6496	619"4645
log a	0 5048413	0·5049149	0 5049919	0 5050721	0·5051551	0 5052403	0·5053268
v	162°53'26"30	165°46'38"78	168°39'22"36	171°31'41"84	174°23'41"79	177°15'26"50	180° 6'59"98
u	310 49 54·55	313 47 18·51	316 44 19·31	319 41 1.68	322 37 30·30	325 33 49 82	328 30 4 84
log r	0 5375173	0·5380576	0 5384988	5 5388408	5.5390838	0 5392278	0·5392728

Die Gauss'schen Constanten für diese Systeme sind:

sin a	9 9893745	9·9893754	9·9893760	9.9893765	9·9893767	9·9893768	9·9893765
sin b	9 8892450	9·8892298	9·8892140	9·8891979	9·8891814	9.8891651	9·8891488
sin c	9·8252928	9 8253115	9·8253310	9·8253517	9 8253732	9 8253952	9·8254175
A	125°41'51"71	125°41'32"73	125°41'13"89	125°40'55"41	125°40'37"53	125°40'20"51	125°40' 4"60
B	46 13 22·49	46 13 5 32	46 12 48·67	46 12 32·87	46 12 18 15	46 12 4 72	46 11 52·80
C	21 16 59·00	21 16 46·33	21 16 33·58	21 16 20 87	21 16 8 37	21 15 56 25	21 15 44·69

Der Übergang von diesen Epochen auf die Epochen der Ephemeride mittelst Interpolation führte schliesslich zu folgender Ephemeride, welche ich auf drei Monate ausdehnte, um Gelegenheit zu zahlreichen Beobachtungen zu geben.

(154) Bertha

Ephemeride für die Opposition 1880.

12ʰ mit tl. Zeit Berl.	app α	app δ	log Δ	Lichtzeit
1880 Juli 31	0ʰ 52ᵐ 36ˢ·51	—15° 16′ 14″·36	0·4491980	23ᵐ 21ˢ
Aug. 1	0 52 33·69	—15 18 50·29	0·4474765	23 15
2	0 52 29·64	—15 21 31·06	0·4457683	23 10
3	0 52 24·37	—15 24 16·51	0·4440742	23 4
4	0 52 17·87	—15 27 6·49	0·4423952	22 59
5	0 52 10·14	—15 30 0·83	0·4407322	22 53
6	0 52 1·17	—15 32 59·36	0·4390861	22 48
7	0 51 50·96	—15 36 1·91	0·4374578	22 43
8	0 51 39·52	—15 39 8·28	0·4358483	22 38
9	0 51 26·83	—15 42 18·29	0·4342585	22 33
10	0 51 12·91	—15 45 31·73	0·4326892	22 28
11	0 50 57·75	—15 48 48·40	0·4311414	22 23
12	0 50 41·37	—15 52 8·08	0·4296160	22 19
13	0 50 23·75	—15 55 30·56	0·4281138	22 14
14	0 50 4·91	—15 58 55·63	0·4266358	22 10
15	0 49 44·85	—16 2 23·07	0·4251828	22 5
16	0 49 23·59	—16 5 52·66	0·4237558	22 1
17	0 49 1·12	—16 9 24·18	0·4223556	21 56
18	0 48 17·46	—16 12 57·39	0·4209831	21 52
19	0 48 32·61	—16 16 32·07	0.4196391	21 48
20	0 47 46·57	—16 20 7·99	0·4183246	21 44
21	0 47 19·37	—16 23 44·92	0·4170404	21 40
22	0 46 51·01	—16 27 22·60	0·4157873	21 37
23	0 46 21·50	—16 31 0·79	0·4145664	21 33
24	0 45 50·85	—16 34 39·20	0·4133787	21 30
25	0 45 19·07	—16 38 17·56	0·4122251	21 26
26	0 44 46·19	—16 41 55·59	0·4111064	21 23
27	0 44 12·21	—16 45 33·00	0·4100236	21 20
28	0 43 37·16	—16 49 9·50	0·4089776	21 17
29	0 43 1·06	—16 52 44·79	0·4079693	21 14
30	0 42 23·92	—16 56 18·55	0·4069996	21 11
31	0 41 45·77	—16 59 50·48	0·4060693	21 8
Sept. 1	0 41 6·64	—17 3 20·27	0·4051794	21 6
2	0 40 26·54	—17 6 47·60	0·4043307	21 3
3	0 39 45·52	—17 10 12·13	0·4035239	21 1
4	0 39 3·60	—17 13 33·54	0·4027599	20 58
5	0 38 20·81	—17 16 51·52	0·4020394	20 56
6	0 37 37·18	—17 20 5·73	0·4013631	20 54
7	0 36 52·75	—17 23 15·86	0·4003715	20 52
8	0 36 7·55	—17 26 21·61	0·4001451	20 50

12h mittl. Zeit Berl.	app α	app δ	log Δ	Lichtzeit
1880 Sept. 9	0h 35m 21s·61	—17° 29' 22"·66	0·3996052	20m 49s
10	0 34 34·98	—17 32 18·70	0·3991114	20 47
11	0 33 47·70	—17 35 9·46	0·3986646	20 46
12	0 32 59·80	—17 37 54·66	0·3982651	20 45
13	0 32 11·33	—17 40 34·01	0·3979133	20 44
14	0 31 22·32	—17 43 7·25	0·3976095	20 43
15	0 30 32·81	—17 45 34·14	0·3973541	20 43
16	0 29 42·85	—17 47 54·41	0·3971473	20 43
17	0 28 52·46	—17 50 7·84	0·3969894	20 42
18	0 28 1·70	—17 52 14·20	0·3968805	20 42
19	0 27 10·60	—17 54 13·24	0·3968208	20 41
20	0 26 19·21	—17 56 4·72	0·3968105	20 41
21	0 25 27·58	—17 57 48·44	0·3968497	20 41
22	0 24 35·73	—17 59 24·20	0·3969385	20 41
23	0 23 43·72	—18 0 51·79	0·3970770	20 42
24	0 22 51·59	—18 2 11·01	0·3972651	20 42
25	0 21 59·39	—18 3 21·65	0·3975029	20 43
26	0 21 7·16	—18 4 23·51	0·3977903	20 44
27	0 20 14·94	—18 5 16·42	0·3981271	20 45
28	0 19 22·79	—18 6 0·21	0·3985133	20 46
29	0 18 30·74	—18 6 34·73	0·3989486	20 47
30	0 17 38·85	—18 6 59·83	0·3994328	20 48
Oct. 1	0 16 47·16	—18 7 15·38	0·3999654	20 50
2	0 15 55·72	—18 7 21·25	0·4005462	20 52
3	0 15 4·57	—18 7 17·32	0·4011748	20 54
4	0 14 13·77	—18 7 3·50	0·4018507	20 56
5	0 13 23·35	—18 6 39·70	0·4025734	20 58
6	0 12 33·36	—18 6 5·85	0·4033423	21 0
7	0 11 43·85	—18 5 21·92	0·4041568	21 3
8	0 10 54·86	—18 4 27·85	0·4050162	21 5
9	0 10 6·42	—18 3 23·63	0·4059197	21 8
10	0 9 18·58	—18 2 9·26	0·4068667	21 10
11	0 8 31·37	—18 0 44·75	0·4078563	21 13
12	0 7 44·84	—17 59 10·13	0·4088878	21 16
13	0 6 59·01	—17 57 25·42	0·4099603	21 19
14	0 6 13·93	—17 55 30·66	0·4110731	21 22
15	0 5 29·62	—17 53 25·90	0·4122253	21 26
16	0 4 46·11	—17 51 11·20	0·4134161	21 29
17	0 4 3·44	—17 48 46·63	0·4146446	21 33
18	0 3 21·63	—17 46 12·24	0·4159100	21 37

12ʰ mittl. Zeit Berl.	app α	app δ	log Δ	Lichtzeit
1880 Oct. 19	0ʰ 2ᵐ40·70	−17°43′28″10	0·4172115	21ᵐ41ˢ
20	0 2 0·69	−17 40 34·29	0·4185482	21 45
21	0 1 21 62	−17 37 30·90	0·4199191	21 49
22	0 0 43 52	−17 34 18·00	0·4213234	21 53
23	0 0 6 40	−17 30 55·67	0·4227603	21 58
24	23 59 30·29	−17 27 24·01	0·4242288	22 2
25	23 58 55·22	−17 23 43·12	0·4257281	22 7
26	23 58 21·20	−17 19 53 10	0 4272572	22 11
27	23 57 48·26	−17 15 54·05	0·4288151	22 16
28	23 57 16 41	−17 11 46 07	0·4304010	22 21
29	23 56 45 67	−17 7 29·29	0·4320138	22 26
30	23 56 16·05	−17 3 3·82	0·4336526	22 31
31	23 55 47·57	−16 58 29·77	0·4353163	22 36

Opposition (in Länge) Sept. 20·75
Lichtstärke 0·66, Grösse 12·0.

Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer.

III. Lutidin.

Von Dr. H. **Weidel** und J. **Herzig**.

(Mit 10 Holzschnitten.)

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth. XXXVI.)

Die Untersuchung der Verbindungen, welche ihre Entstehung der trockenen Destillation thierischer Materien verdanken, die der Eine von uns mit dem Studium der Oxydationsproducte der Picoline begonnen hat, haben wir nun auch auf das Lutidin ausgedehnt und wir sind bereits in der Lage, über die Resultate, welche wir erhielten, indem wir diese Basis in analoger Weise wie die Picoline oxydirten, in vorliegender Abhandlung zu berichten.

Als Material zu unserer Arbeit dienten die zwischen 150 bis 170° C. constant siedenden basischen Öle, die von Pyrrol vollkommen befreit und getrocknet waren. Aus diesen suchten wir zunächst durch systematisches Fractioniren eine Basis vom Siedepunkte 155° C., der fast überall für das Lutidin angegeben ist, zu isoliren. Obgleich wir diese Operation unzählige Male vornahmen, konnten wir zu einem eigentlichen, constanten Siedepunkte nicht gelangen, denn die Menge der anfänglich zwischen 5°, später innerhalb 1° übergehenden Basen war fast immer gleich; nur um 156 und 165° C. destillirten merklich grössere Quantitäten. Trotzdem gaben nicht nur das Ausgangsproduct (150—170°), sondern auch die einzelnen Portionen nach dem Fractioniren bei der Analyse Zahlen, welche mit jenen, die für das Lutidin (C_7H_9N) berechnet sind, vollkommen übereinstimmen. Wir vereinigten daher Alles zwischen 150 — 160° und 160 — 170° abgehende zu zwei Fractionen. Dieselben gaben bei der Analyse:

I. 0·1440 Grm. der zwischen 150—160° siedenden Basen gaben 0·4132 Grm. Kohlensäure und 0·1093 Grm. Wasser.

II. 0·2120 Grm. der zwischen 160—170° siedenden Basen gaben 0·6095 Grm. Kohlensäure und 0·1603 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für C_7H_4N
C....	78·25	78·40	78·50
H....	8·43	8·40	8·41

Wir führten die Oxydation mit den Portionen getrennt aus, schicken aber gleich voraus, dass das qualitative absolut, das quantitative Ergebniss aber nahezu gleich war.

In beiden Fällen bilden sich als Hauptproducte zwei isomere Säuren von der Zusammensetzung $C_7H_5NO_4$, woraus man folgern kann, dass in den zwischen 150 — 170° siedenden Basen zwei Lutidine vorhanden sind, welche durch Fractioniren nicht getrennt werden können.

Zur Darstellung der Oxydationsproducte sind wir nach mehrfachen Abänderungen der Versuchsbedingungen endlich bei folgendem Verfahren stehen geblieben.

In eine Lösung von 300 Grm. übermangansauren Kalis in $4^1/_2$ Liter Wasser, welche auf circa 60—70° C. erwärmt wurden, trugen wir 50 Grm. der Basis ein. Die Erscheinungen sind dieselben, wie sie schon beim Picolin beobachtet wurden, nur verläuft die Reaction noch etwas stürmischer, wesswegen man für eine gute Abkühlung Sorge tragen muss und keine der dort angegebenen Vorsichtsmassregeln unterlassen darf. Hat sich die Einwirkung gemässigt, was nach circa 30 Minuten der Fall zu sein pflegt, so wird die Flüssigkeit so lange im Sieden erhalten, bis alles Permanganat zerstört ist.

Nur eine höchst unbedeutende Menge von Lutidin entzieht sich der Oxydation und kann, nachdem die Flüssigkeit erkaltet und vom Braunstein abfiltrirt ist, durch Destillation wiedergewonnen werden. Die Menge des wiedererhaltenen Lutidins bei der Oxydation von 1 Kilo betrug 40 Grm.

Der Braunstein muss gut gewaschen, oftmals ausgekocht und endlich gepresst werden, da er äusserst hartnäckig die Kali-

salze der gebildeten Säuren zurückhält. Die vereinigten Filtrate werden hierauf unter Einleiten von Kohlensäure auf ein kleines Volum gebracht.

Hierauf wird in einem aliquoten Theil (30 CC.) die Menge des Kali bestimmt und danach die Flüssigkeit mit jener Menge einer genau titrirten Schwefelsäure versetzt, welche gerade hinreicht, alles Kali in neutrales schwefelsaures Kali umzuwandeln. Die Kalibestimmung muss ganz besonders sorgfältig ausgeführt werden, da sowohl ein geringer Überschuss als auch ein kleiner Abgang von Schwefelsäure zu bedeutenden Verlusten Veranlassung geben kann.

Nach dem Zusatze der Säure wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade so weit als es eben geht concentrirt, und wenn die Masse dick geworden, über freiem Feuer weiter eingedampft. Dabei darf jedoch das Thermometer, mit welchem man zweckmässig die Masse stets umrührt, 150° C. nicht übersteigen.

Während des Eindampfens verflüchtigt sich eine geringe Quantität Ameisensäure, die wir als solche aus einer Probe durch Destillation dargestellt und erkannt haben.

Wenn nach längerem Erhitzen das Thermometer 105° zeigt. so wird das Eindampfen unterbrochen und nach dem Erkalten der Rückstand mit absolutem Alkohol erschöpft. Die vom schwefelsauren Kali getrennte Flüssigkeit wird nun abdestillirt und der Rest des Alkohols in flachen Schalen durch anhaltendes Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt.

Der so zurückbleibende Syrup enthält die gebildeten stickstoffhaltigen Oxydationsproducte, Oxalsäure und Spuren von schwefelsaurem Kali.

Vorerst wird die Oxalsäure entfernt. Zu diesem Behufe wird der Syrup in viel Wasser gelöst und dann in der Kochhitze äusserst vorsichtig so lange mit kohlensaurem Kalke versetzt, bis es in einer abfiltrirten Probe eben gelingt, Kalk nachzuweisen. Hierauf wird der abgeschiedene oxalsaure Kalk abfiltrirt.

Die Menge der bei der Oxydation sich bildenden Oxalsäure ist äusserst gering. Wir erhielten aus den Oxydationsproducten von 1 Kilo Lutidin nur circa 28 Grm. oxalsauren Kalk.

Das von Oxalsäure freie, abermals erhitzte Filtrat wird nun so lange mit kohlensaurem Blei versetzt, als sich dieses noch mit

den Säuren umsetzt. Hiedurch entsteht ein unlösliches Bleisalz (A), welches nach dem Erkalten von der löslichen Bleiverbindung (B) getrennt wird.

Das unlösliche Bleisalz A wird nach dem Abfiltriren und sorgfältigen Auswaschen in sehr viel Wasser vertheilt und hierauf mit Schwefelwasserstoff in der Siedehitze zerlegt. Die vom abgeschiedenen Schwefelblei[1] filtrirte, stark sauer reagirende Lösung wird auf dem Wasserbade so lange eingedampft, bis sich Krystalle zu bilden beginnen.

Lässt man nun die röthlich gefärbte Flüssigkeit durch einige Tage stehen, so ist eine namhafte Menge von Krystallen (C) abgeschieden, die, sobald keine Vermehrung derselben mehr eintritt, von dem dünnen Syrup (D) durch Absaugen getrennt werden. (D) liefert beim weiteren Eindampfen sowie beim längeren Stehen noch eine gewisse Menge von (C).

(C) besteht aus zwei Säuren, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser getrennt werden können. Werden die Krystalle nämlich mit grossen Quantitäten Wasser gekocht, so bleibt ein fast unlösliches Krystallpulver (E) zurück und kann durch Filtration von dem leicht löslichen Antheil (F) getrennt werden.

Die Krystalle (E), welche in Wasser fast unlöslich sind, werden aber von äusserst verdünnter Salzsäure beim Kochen gelöst und können daher durch wiederholtes Umkrystallisiren unter Anwendung von Thierkohle gereinigt werden. Um die Säure vollkommen rein zu erhalten, ist es nothwendig, sie 8—10mal aus verdünnter Salzsäure und zuletzt aus Wasser umzukrystallisiren. Erst dann erhält man bei der Analyse richtige Zahlen.

Ein Theil der Säure fällt aus der Lösung beim Abkühlen und längerem Stehen in kleinen, weissen Nädelchen, die oft zu harten Krusten verwachsen sind, nieder. Der letzte Rest der in

---

[1] Das Schwefelblei muss oftmals unter Einleiten von Schwefelwasserstoff mit Wasser ausgekocht werden, da dasselbe bedeutende Quantitäten der Säure zurückhält, welche durch blosses Auswaschen nicht zu gewinnen sind.

der Lösung gebliebenen Substanz kann durch weiteres Eindampfen gewonnen werden.

Die Säure (E) ist, wie wir vorausschicken wollen, isomer mit der Cinchomeronsäure [1] und trotz scheinbarer kleiner Abweichungen, entschieden identisch mit der von Devar [2] und später von Ramsay [3] untersuchten Pyridendicarbonsäure. Wir wollen sie zum Unterschiede von den anderen sechs möglichen Pyridindicarbonsäuren mit dem Namen Isocinchomeronsäure bezeichnen.

Dieselbe stellt ein weisses glanzloses Pulver dar, welches aus mikroskopischen, zu Drusen verwachsenen Blättchen besteht. Sie ist in kaltem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol etc. nahezu unlöslich. Nur bei anhaltendem Kochen wird sie von Wasser und Alkohol in Lösung gebracht. Leicht löst sich die Isocinchomeronsäure nur dann, wenn dem kochenden Wasser einige Tropfen einer mineralischen Säure zugesetzt werden.

Für sich erhitzt, sublimirt eine unbedeutende Menge unzersetzt, bei höherer Temperatur beginnt sie zu schmelzen und zersetzt sich hiebei unter Gasentwicklung und Bildung eines weissen Sublimates, welches in dampfförmigen Zustande einen stechenden Geruch besitzt.

Der Schmelzpunkt der vollkommen reinen Säure liegt bei 236° C.

Eine wässerige Lösung der Isocinchomeronsäure wird sowohl durch Bleizucker als auch durch Bleiessig als weisses Pulver gefällt. Der Niederschlag, den ersteres Reagens hervorbringt, ist im Überschusse desselben, sowie auch in sehr viel Wasser löslich.

Salpetersaures Silber bringt einen weissen undeutlich krystallinischen Niederschlag hervor, der in Ammoniak und in Salpetersäure leicht löslich ist. Erhält man eine Lösung der Säure, welche mit essigsaurem Kupfer versetzt wurde, anhaltend im Sieden, so fällt allmälig ein undeutlich krystallinischer blau-

---

[1] Ber. d. kais. Akad. d. Wissenschaften, 1879, Mai-Heft.
[2] Zeitschrift für Chemie, 1871, pag. 116.
[3] Phil. mag., 1877, 246.

violetter Niederschlag, der, einmal gebildet, selbst in grossen Quantitäten Wasser unlöslich ist.

Lösungen der Isocinchomeronsäure, sowie die ihrer Salze färben sich mit Eisenoxydulsalzen zusammengebracht röthlichgelb und scheiden nach längerem Stehen einen braunen Niederschlag ab.

Der Geschmack der Isocinchomeronsäure ist anfangs etwas bitter, hinterher aber entschieden sauer.

Sie enthält Krystallwasser, welches bei 100° C. leicht und vollständig entweicht.

Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Säure ergaben:

I. 0·2426 Grm. Substanz gaben 0·4488 Grm. Kohlensäure und 0·0647 „ Wasser.

II. 0·3096 „ Substanz gaben 0·5701 Grm. Kohlensäure und 0·0869 „ Wasser.

III. 0·2873 „ Substanz gaben 0.5265 Grm. Kohlensäure und 0·0820 „ Wasser.

IV. 0·2826 „ Substanz gaben 22 CC. Stickstoff bei 25° C. und 745·7 Mm.

V. 0·3138 Grm. Substanz gaben 24·4 Stickstoff bei 24·4° C. und 748·3 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V
C....	50·45	50·42	49·98	—	—
H....	2·91	3·11	3·16	—	—
N....	—	—	—	8·70	8·54

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_7H_5NO_4$, welche folgende Werthe erfordert:

	$C_7H_5NO_4$	Gefunden im Mittel
C....	50·29	50·28
H....	2·99	3·06
N....	8·48	8·62

Die Wasserbestimmungen zeigen, dass die Isocinchomeronsäure meist mit 1 Molekül, unter Umständen auch mit $1^1/_2$ Wasser krystallisirt.

Erstere Verbindung scheidet sich aus heissen wässerigen oder nur geringen Spuren von Salzsäure enthaltenden concentrirten Lösungen ab. Die Bestimmungen gaben:

I. 0·3409 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0313 Grm. Wasser.
II. 0·3486 „ „ „ „ 100° „ 0·0348 „ „

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_7H_5NO_4+H_2O$
H_2O....	9·18	9·97	9·73

Die Verbindung mit $1^1/_2$ Moleküle Wasser scheidet sich beim langsamen Verdunsten aus kalten verdünnten Lösungen der Säure ab. Sie verliert bei langem Liegen an der Luft das $^1/_2$ Molekül Wasser.

Die Wasserbestimmung ergab
0·2825 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0399 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5NO_4+1^1/_2H_2O$
H_2O....	14·12	13·91

Die Richtigkeit der gegebenen Formel wurde durch die Analyse folgender Salze geprüft.

Neutrales Kalisalz. Durch genaues Absättigen der Säure mit reinem Ätzkali und Eindampfen der Lösung erhält man dieses sehr leicht lösliche Salz in Form einer feinen, krystallinisch körnigen Ausscheidung, die durch Umkrystallisiren gereinigt wurde.

Das Kalisalz ist in Alkohol fast unlöslich.

Die Analysen der bei 130° C. getrockneten Substanz ergaben:

I. 0·4724 Grm. Substanz gaben 0·5985 Grm. Kohlensäure und 0·0590 „ Wasser.
II. 0·4048 „ Substanz gaben 0·2856 Grm. schwefelsaures Kali.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_7H_3K_2NO_4$
C....	34·33	—	34·56
H....	1·34	—	1·23
K....	—	31·68	32·09

Das Salz enthält ein Molekül Wasser, welche bei 120° C. entweicht.

0·5087 Grm. Substanz verloren bei 130° 0·0363 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3K_2NO_4+H_2O$
H_2O....	7·13	6·89

Saures Kalisalz. Wurde in der gewöhnlichen Weise, durch Neutralisiren einer bestimmten Quantität der Säure mit reinem Ätzkali und nachheriges Hinzufügen einer gleich grossen Menge freier Säure erhalten. Concentrirt man die Lösung, so fällt das Salz in Form feiner farbloser harter Nadeln aus, welche bisweilen zu Büscheln verwachsen sind. Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer, in heissem aber leicht löslich. In Alkohol ist sie unlöslich.

Die Analysen der bei 130° C. getrockneten Substanz ergaben:

I. 0·5126 Grm. Substanz gaben 0·7662 Grm. Kohlensäure und 0·0971 „ Wasser.

II. 0·5679 „ Substanz gaben 0·2396 Grm. schwefelsaures Kali.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_7H_4KNO_4$
C....	40·77	—	40·97
H....	2·10	—	1·95
K....	—	18·91	19·02

Das lufttrockene Salz enthält $^1/_2$ Molekül Wasser, welches beim Erhitzen auf 120° C. leicht entweicht.

0·4418 Grm. Substanz verloren bei 130° 0·0176 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4KNO_4+{}^1/_2H_2O$
H_2O	3·97	4·20

Neutrales Ammonsalz. Wir haben diese Verbindung in der von Ramsay angegebenen Weise dargestellt. Es fällt aus einer wässerigen, concentrirten, mit Ammoniak übersättigten Lösung der Säure beim Zusatz von absolutem Alkohol in Form mikroskopischer, anscheinend prismatischer Nadeln aus. Die Verbindung ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser, gibt schon unter 100° Ammoniak ab und verwandelt sich in das saure Ammonsalz. Sie ist krystallwasserfrei.

Die Analyse der unter der Luftpumpe getrockneten Verbindung ergab folgende Werthe: [1]

I. 0·4917 Grm. Substanz gaben 0·7493 Grm. Kohlensäure und
0·2369 „ Wasser.

II. 0·3642 „ Substanz gaben 0·3635 Grm. Platin, entsprechend
0·0626 „ Ammoniak.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_7H_3(NH_4)_2NO_4$
C	41·54	—	41·79
H	5·35	—	5·47
NH_3	—	17·19	16·91

Saures Ammonsalz. Wird das beschriebene Ammonsalz solange im Wasserbade erhitzt, bis das Gewicht constant bleibt, so verliert dasselbe ein Molekül Ammoniak und man erhält nach dem Umkrystallisiren das saure Ammonsalz in prächtigen, zu Drusen vereinigten Prismen, welche ein Molekül Wasser enthalten.

Das Salz löst sich schwer in kaltem, leicht aber in warmem Wasser auf.

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Verbindung gab

I. 0·2851 Grm. Substanz gaben 0·4802 Grm. Kohlensäure und
0·1122 „ Wasser.

---

[1] Eine directe Bestimmung des gesammten Stickstoffes ist, da das Salz beim Überleiten von CO_2 zersetzt und ein Theil des gebildeten kohlensauren Ammons sich verflüchtigt, nicht ausführbar.

II. 0·2472 Grm. Substanz gaben 33·1 CC. Stickstoff bei 18° C. und 758·6 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_7H_4(NH_4)NO_4$
C....	45·93	—	45·64
H....	4·44	—	4·34
N....	—	15·44	15·30

Die Wasserbestimmung ergab:

0·3440 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0321 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4(NH_4)NO_4+H_2O$
H_2O....	9·33	8·91

Herr Dr. Brezina hatte die Güte, die krystallographische Bestimmung dieses Salzes zu übernehmen und theilt uns diesbezüglich Folgendes mit.

Krystallsystem: Triklin.

Elemente: $a:b:c = 0·5824:1:0·3710$.
$\alpha = YZ = 90°\ 11'$; $\beta = ZX = 90°\ 1'$; $\gamma = XY = 95°\ 15'$.

Flächen: *a* (100), *b* (010), *d* (101), *n* (210) *m* (110), *p* $(1\bar{1}1)$.

Fig. 2.

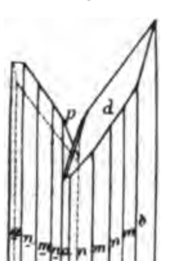
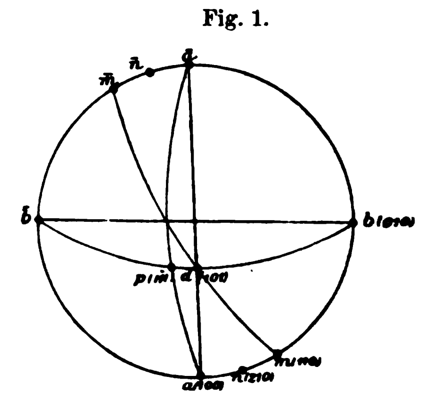


Fig. 1.



Winkel:

		Rechnung	Messung	Zahl der Kanten	Fehler Mittel
a b	100 . 010	84° 46′	—	—	—
a m	100 . 110	28 51	—	—	—
a	100 . 210	15 52	15° 36′	3	9′
b m	010 . 110	—	55 55	3	16
b n	010 . 210	68 54	69 18	4	28
m n	110 . 210	15 58	13 17	3	24
a $\bar{b}$	100 . 0$\bar{1}$0	—	95 14	7	48
b c	010 . 001	89 55	—	—	—
c a	001 . 100	89 58	—	—	—
c d	001 . 101	32 36	—	—	—
d a	101 . 100	57 22	57 5	3	25
d }*d*}	101 }101}	—	65 16	1	—
m d	110 . 101	61 44	62 1	2	17
b d	010 . 101	—	87 2	7	13
b p	010 . 1$\bar{1}$1	104 52	105 23	1	—
d p	101 . 1$\bar{1}$1	—	17 40	1	—

Spaltbarkeit nicht bemerkbar.

Alle Krystalle sind Juxtapositionszwillinge nach (001); die Verticalzone wird beherrscht durch Oscillation von *m* und *n* — in Fig. 2 nur auf der Vorderseite ausgeführt, rückwärts als eine Fläche gezeichnet; auf dieser Oscillationsfläche *(mn)* bilden die Auslöschungsrichtungen Winkel von beiläufig

8° und 82° mit der Kante zu (010),
85° „ 5° „ „ „ „ (101).

Neutrales Kalksalz. Man erhält diese Verbindung sowohl mit, als auch ohne Krystallwasser. Erstere scheidet sich in Form kreideweisser, glanzloser, zu Krusten verwachsener Krystallwarzen aus, wenn man eine verdünnte Lösung des neutralen Ammonsalzes mit Chlorcalcium versetzt und dann einige Zeit sich selbst überlässt. Verwendet man eine concentrirte Lösung, so tritt sofort Ausscheidung eines undeutlich krystallinischen Niederschlages ein.

Das so erhaltene Kalksalz enthält 2 Moleküle Krystallwasser. Es ist sehr schwer ganz wasserfrei zu erhalten und verliert die letzten Spuren des Wassers erst bei 205—210° C.

Die Analyse des bei 210° C. getrockneten Salzes ergab:

I. 0·4148 Grm. Substanz gaben 0·1137 Grm. Kalk.

II. 0·3702 „ „ „ 0·2470 „ schwefelsauren Kalk.

III. 0·3466 Grm. Substanz gaben 0·5171 Grm. Kohlensäure und 0·0538 „ Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	III	Berechnet für $C_7H_3CaNO_4$
C....	—	—	40·65	40·97
H....	—	—	1·72	1·46
Ca...	19·57	19·63	—	19·51

Die Wasserbestimmung ergab:

0·4163 Grm. Substanz verloren bei 210° C. 0·0637 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3CaNO_4+2H_2O$
H_2O....	15·30	14·94

Das wasserfreie Salz scheidet sich aus Lösungen des Kalksalzes in der Wärme in feinen, atlasglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln ab und kann aus den Mutterlaugen des vorigen durch weiteres Eindampfen gewonnen werden. Es ist, einmal gebildet, nur schwer in Wasser löslich.

Die Kalkbestimmung ergab:

0·3858 Grm. Substanz gaben 0·1046 Grm. Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3CaNO_4$
Ca....	19·36	19·51

Das wasserfreie Kalksalz ist nach der Beschreibung mit dem von Ramsay dargestellten vollkommen identisch.

Saures Kalksalz. Scheidet sich in Form kurzer, zugespitzter mikroskopischer Prismen aus, wenn man eine concentrirte Lösung des sauren Ammonsalzes mit Chlorcalcium versetzt, unter der Luftpumpe langsam verdunsten lässt. Das saure Kalksalz enthält Krystallwasser und ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in kochendem aber bedeutend leichter löslich. Für die Analyse wurde die Verbindung bei 160° C. getrocknet. Die Kalkbestimmung ergab:

0·4269 Grm. Substanz gaben 0·0662 Grm. Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4CaNO_4$
Ca....	11·07	10·75

Die Wasserbestimmung lieferte:

0·4878 Grm. Substanz verloren bei 160° C. 0·0609 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4CaNO_4+1^1/_2H_2O$
H_2O....	12·62	12·48

Neutrales Magnesiasalz. Durch Absättigen der Säure mit kohlensaurer Magnesia und Concentriren der Lösung, scheidet sich diese ziemlich schwer lösliche Verbindung in kreideweissen Drusen, welche aus haarfeinen Nädelchen bestehen, ab.

Die Verbindung enthält Krystallwasser, welches erst bei sehr hoher Temperatur vollkommen entweicht.

Die Analyse des bei 190° C. getrockneten Salzes ergab:

0·3750 Grm. Substanz gaben 0·0776 Grm. Magnesia.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3MgNO_4$
Mg....	12·42	12·69

Die lufttrockene Substanz enthält 5 Moleküle Wasser, wie folgende Wasserbestimmung zeigt.

0·2714 Grm. Substanz verloren bei 190° C. 0·0878 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3MgNO_4+5H_2O$
H_2O	32·35	32·25

Neutrales Kupfersalz. Wird eine verdünnte, siedende Lösung der Isocinchomeronsäure mit essigsaurem Kupfer versetzt, so entsteht beim weiteren Erwärmen ein lichtblaues, in grösseren Mengen blauviolett erscheinendes, undeutlich krystallinisches Kupfersalz, welches, einmal ausgeschieden, in Wasser unlöslich ist.

Das Salz enthält Krystallwasser, welches erst bei 210° C. im Kohlensäurestrom entweicht.

Beim Trocknen wird die Verbindung hellgrün.

Die Analyse ergab:

0·3382 Grm. Substanz gaben 0·4466 Grm. Kohlensäure, 0·0480 Grm. Wasser und 0·1179 Grm. Kupferoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3CuNO_4$
C	36·31	36·78
H	1·57	1·31
Cu	27·82	27·84

Die Wasserbestimmung erwies für das lufttrockene Salz 1 Molekül Krystallwasser.

0·3708 Grm. Substanz verloren bei 210° C. 0·0280 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3CuNO_4+H_2O$
H_2O	7·55	7·30

Wird das Kupfersalz bei 190° C. getrocknet, so hält es noch ½ Molekül Wasser zurück.

Nach den bisher mitgetheilten analytischen Bestimmungen ist die Isocinchomeronsäure als eine zweibasische, nach der Formel $C_5H_3N\left\{\begin{array}{l}COOH\\COOH\end{array}\right.$ zusammengesetzte Säure zu betrachten,

welche aus dem Lutidin nach der Gleichung

$$C_7H_9N + 6O = C_7H_5NO_4 + 2H_2O$$

entstanden sein dürfte. Wie die folgenden Reactionen bis zur Evidenz beweisen, ist die Isocinchomeronsäure als Pyridindicarbonsäure zu betrachten.

Trockene Destillation mit Kalk.

Ramsay [1] hebt hervor, dass seine aus dem Picolin erhaltene Pyridindicarbonsäure für sich oder mit Ätznatron erhitzt, in Pyridin und Kohlensäure zerfällt. Da für diese Angaben die analytischen Belege fehlen, so haben wir diesen Versuch mit unserer Säure wiederholt. Es bildet sich nun, wie zu erwarten war, in der That fast die theoretische Menge Pyridin, wenn man das Kalksalz mit überschüssigem Kalk der trockenen Destillation unterwirft. Die Destillation, die Ausscheidung und Reinigung des gebildeten Pyridins wurde in ganz analoger Weise durchgeführt, wie sie der Eine von uns bereits gelegentlich der Untersuchung des Picolins [2] beschrieben hat.

Die gereinigte Basis besass den Siedepunkt 117° C., hatte alle Eigenschaften des Pyridins und gab, der Analyse unterworfen, Zahlen, welche mit den für Pyridin berechneten vollkommen übereinstimmen.

0·1986 Grm. Substanz gaben 0·5513 Grm. Kohlensäure und 0·1146 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_5H_5N
C	75·75	75·96
H	6·40	6·33

Ebenso lieferte ein aus der Basis dargestelltes Platindoppelsalz den entsprechenden Platingehalt:

0·5281 Grm. Substanz gaben 0·1821 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_5NHCl+ptCl_2$
Pt	34·42	34·60

---

[1] Phil. mag. 1877, pag.

[2] Ber. d. kais. Akad. d. Wissensch., 1879, Mai-Heft.

Nicotinsäure und Picolinsäure spalten sich viel glatter mit Natriumhydroxyd als mit Kalk; bei der Isocinchomeronsäure ist dies nicht der Fall, denn bei einem Versuche mit Natriumhydroxyd wurden nur Spuren von Pyridin erhalten, während hauptsächlich Ammoniak und eine stickstofffreie Verbindung gebildet wurde, deren Natur jedoch nicht ermittelt werden konnte. Der Ausbeute zufolge kann die Zersetzungsgleichung

$$\underbrace{C_7H_5NO_4}_{\text{Isocinchomeronsäure}} = 2CO_2 + \underbrace{C_5H_5N}_{\text{Pyridin}}$$

aufgestellt werden, denn wir erhielten aus 10 Grm. Säure 3·9 Grm. reines Pyridin, während die Gleichung 4·7 Grm. Basis verlangt.

Zerfall der Isocinchomerensäure bei höherer Temperatur.

Erhitzt man Isocinchomeronsäure etwas über ihren Schmelzpunkt, so tritt eine lebhafte Gasentwicklung ein, es sublimirt eine Substanz in feinen Krystallen unter spurenweiser Bildung von Pyridin, welche in Wasser leicht löslich sind und nicht mehr die Eigenschaften der ursprünglichen Säure besitzen.

Zur Darstellung dieses Körpers haben wir 8 Grm. der getrockneten Isocinchomeronsäure in einem kleinen Retörtchen, welches mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat in Verbindung war, auf 245° C. erhitzt. Bei Beginn der Gasentwicklung wurde ein schwacher Wasserstoffstrom durchgeleitet, und nun destillirt allmälig das Zersetzungsproduct ab, welches sich im Retortenhals condensirt, während nur ein sehr kleiner Theil der angewendeten Säure sich tiefer zersetzt und als braunschwarze, nicht flüchtige Masse zurückbleibt.

Das Sublimationsproduct wurde, um es vom Pyridin, welches ihm anhaftet, zu befreien, in Wasser gelöst, mit Ammoniak übersättigt und gekocht. Hat die Flüssigkeit wieder eine neutrale Reaction angenommen, so wird sie mit essigsaurem Kupfer in der Siedhitze gefällt. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat vom Schwefelkupfer braucht nur mit Thierkohle etwas entfärbt und weiter concentrirt zu werden, um nach dem Erkalten die Säure in kleinen, feinen

Nadeln oder Drusen abzuscheiden. Die Substanz ist krystallwasserfrei, sublimirt und gibt nach dem Trocknen unter der Luftpumpe bei der Analyse Zahlen, welche mit jenen, die für eine Pyridinmonocarbonsäure ($C_6H_5NO_2$) berechnet sind, vollkommen übereinstimmen.

I. 0·2929 Grm. Substanz gaben 0·6300 Grm. Kohlensäure und 0·1075 „ Wasser.

II. 0·2899 „ Substanz gaben 29·5 CC. Stickstoff bei 23° C. 747·1 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_6H_5NO_2$
C....	58·65	—	58·53
H....	4·07	—	4·06
N....	—	11·27	11·38

Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 229—230° C. Die Säure muss daher als Nicotinsäure (Schpct. 228° C.) angesprochen werden, worauf auch die übrigen Eigenschaften und ganz besonders die Identität der Platindoppelverbindung hinweisen.

Eine Platinbestimmung gab:

I. 0·6300 Grm. Substanz gaben 0·1880 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5NO_2+HCl+ptCl_2$
Pt....	29·83	29·98

Die Wasserbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0·6661 Grm. Substanz verloren bei 110° C. 0·361 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5NO_2+HCl+ptCl_2+H_2O$
H_2O....	5·42	5·18

Ein von Herrn Dr. Brezina durchgeführter krystallographischer Vergleich bestätigte die Identität dieser Verbindung mit der Platindoppelverbindung der Nicotinsäure. Er schreibt hierüber:

Ziemlich grosse, schlecht ausgebildete Krystalle, übereinstimmend mit den von Ditscheiner (Annal. d. Chem. u. Pharm.

Bd. 165, S. 328) gemessenen. Monoklin. a : b : c = 1·6233:1: 1·8251; β = 106° 5′.

Flächen		Ditscheiner Rechnung	Ditscheiner Messung	Brezina Messung	Zahl der Kanten	Fehler Mittel
a c	100.001	73° 55′	73° 40′	75° 5′	8	1° 7′
$\bar{a}$ *p*	$\bar{1}$00.$\bar{1}$11	67 7	—	67 11	14	33
c p	001.$\bar{1}$11	71 20	71 20	70 52	14	40
p p′	$\bar{1}$11.11$\bar{1}$	72 28	—	72 49	7	46

Ausserdem wurden die noch vorhandenen Krystalle, welche Ditscheiner gemessen, sowie die neuerhaltenen optisch untersucht, wodurch ebenfalls die Identität hervorgeht.

Ditscheiners Krystalle (100) (a ̣c) = 64° 15′
Neue „ (100) (a ̣c) = 65 0.

Axenebene in beiden zur Symmetrieebene senkrecht; auf Platten parallel der Symmetrieebene und in einer Richtung, welche zu ihr senkrecht, um 8° bis 10° näher gegen (100) liegt, sind die Axen sichtbar.

Ramsay beschreibt, wie schon erwähnt wurde, unter dem Namen Pyridendicarbonsäure eine bei der Oxydation des Picolins entstehende Säure, welche den Schmelzpunkt 237·5, eine tiefrothe Eisenreaction und süssen Geschmack besitzt.

Unserer Säure kommt der Schmelzpunkt 236·5 zu, und es ist daher wohl nicht zu zweifeln, dass die beiden Säuren identisch sind, zumal auch Ramsay's Säure gewiss nur aus dem Lutidin entstanden sein kann, da doch der Eine von uns vor Kurzem gezeigt hat, dass bei der Oxydation der Basen von der Zusammensetzung des Picolins nur Pyridinmonocarbonsäuren gebildet werden und Ramsay's Ausgangsproduct leicht Lutidin enthalten haben kann.

Dass Ramsay wirklich Lutidin in Händen hatte, geht ferner daraus hervor, dass er auch die später zu besprechende Lutidin-

säure erhielt, von welcher er seine Pyridendicarbonsäure nicht vollständig zu trennen vermochte. Er schreibt, pag. 250 seiner Abhandlung: „Die Mutterlauge der Dicarbopyridensäure setzten bei wiederholter fractionirter Krystallisation aus Alkohol sehr gut ausgebildete rhombische Krystalle ab.“ Die Säure besitzt nach seinen Angaben einen Schmelzpunkt von 216·5—217° und liefert mit Ferrosalzen eine gelbrothe Färbung.

Die Folge davon, dass Ramsay seine Säure nicht vollkommen von der Lutidinsäure zu trennen wusste, ist, dass sich seine Angaben bald auf die eine, bald auf die andere Säure beziehen. So kommt die tiefrothe Eisenreaction nicht der Isocinchomeronsäure zu, sondern sie besitzt dieselbe nur dann, wenn sie nicht vollkommen rein ist. Eine Trennung derselben aber von den letzten Spuren der Lutidinsäure, die in dèr That eine sehr empfindliche tiefrothe Eisenreaction besitzt, ist nur durch öfteres Umkrystallisiren zu bewerkstelligen.

Eine eigentliche Differenz besteht nur im Geschmack, der nach Ramsay süss sein soll, während die Isocinchomeronsäure einen anfänglich bitteren, später aber sauren Geschmack besitzt. Aber auch diese Differenz kommt vielleicht daher, dass Ramsay eine Lösung der Säure auf diese Eigenschaft geprüft hat. Wie wir uns nämlich überzeugen konnten, besitzen sehr verdünnte wässerige Lösungen der Isocinchomeronsäure etwas süsslichen Geschmack.

Die letzten Zweifel über die Identität beider Säuren werden aber durch den Schmelzpunkt eines aus der Isocinchomeronsäure hergestellten Chlorids beseitigt. Zur Darstellung verfuhren wir ganz in der von Ramsay angegebenen Weise und erhielten einen Körper, der in seinen Eigenschaften dem von ihm beschriebenen Chloride der Dicarbopyridensäure gleich war und den Schmelzpunkt 59·8° C. besass. (Ramsay gibt hiefür den Schmelzpunkt 60·5—61° an.)

Zur Darstellung der mit Eisenoxydulsalzen blutroth reagirenden Säure dient die bereits erwähnte Lösung (F). Dieselbe scheidet beim längeren Stehen noch eine kleine Menge von Isocinchomeronsäure ab. Um aus der dann erhaltenen Lösung die Säure rein darzustellen, verfuhren wir in folgender Weise.

Nachdem die noch abgeschiedene Isocinchomeronsäure entfernt ist, wird die Flüssigkeit nochmals in der schon angegebenen Weise mit kohlensaurem Blei gesättigt. Diese Behandlungsweise hat den Zweck, jene Menge der löslichen Bleisalze (B), welche bei der ersten Fällung mechanisch mitgerissen wurden, zu eliminiren.

Der Bleiniederschlag gibt nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und dem Eindampfen eine Säure, die wir, wie schon erwähnt,

Lutidinsäure

nennen wollen, in fast weissen Nadeln, die einigemal aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt werden müssen, um vollkommen rein zu sein.

So dargestellt, bildet sie eine aus weissen, kreidigen mikroskopischen Nadeln bestehende Masse, welche in kaltem Wasser ziemlich, in warmem aber sehr leicht löslich ist; auch Alkohol löst sie beim Erwärmen reichlich auf. In Äther dagegen ist die Lutidinsäure fast unlöslich; ebenso verhält sie sich gegen Benzol, Schwefelkohlenstoff etc.

Beim Erhitzen für sich zeigt die Säure ähnliche Erscheinungen wie die Isocinchomeronsäure.

Der Schmelzpunkt [1] der Säure, wenn sie ganz rein ist, liegt bei 219·3° C. (uncorr.).

Lösungen der Säure oder ihrer neutralen Salze werden durch Bleizucker und Bleiessig weiss gefällt. Der Niederschlag ist selbst in bedeutenden Quantitäten Wasser kaum löslich. Auch wird er durch einen Überschuss des Fällungsmittels nicht in Lösung gebracht.

Salpetersaures Silber fällt die Säure flockig-weiss und der Niederschlag ist sowohl in Salpetersäure als auch in Ammoniak leicht löslich.

Eine mässig concentrirte Lösung der Säure, wird durch Kupferacetat lichtblau und flockig gefällt. Der Niederschlag wird beim Stehen oder Erwärmen pulverig und zeigt dann eine undeutlich krystallinische Structur.

---

[1] Der Schmelzpunkt einer nicht absolut reinen Säure wird immer um einige Grade zu nieder gefunden. Nicht ganz reine Präparate zeigen gewöhnlich den Schmelzpunkt 217° C, denselben gibt auch Ramsay für die neben Dicarbopyridensäure entstehende Substanz an.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten der Säure gegen Eisenoxydulsalze. Die Lösung der Säure nimmt beim Hinzufügen einer Eisenvitriolsolution eine intensiv rothe Färbung an, die der, welche von Rhodanverbindungen in Ferridsalzen hervorgebracht wird, in der Farbe sehr ähnlich sieht. Die Reaction ist ausserordentlich empfindlich und tritt noch bei sehr grosser Verdünnung ein. Lässt man die zusammengebrachten Lösungen stehen, so scheidet sich nach einiger Zeit aus der blutrothen Flüssigkeit ein braunrother, undeutlich krystallinischer Niederschlag ab.

Die Lutidinsäure besitzt einen stark bitteren und widerlichen Geschmack.

Sie enthält Krystallwasser, welches schon im Wasserbade entweicht.

Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Verbindung ergaben folgende Resultate:

I. 0·3132 Grm. Substanz gaben 0·5758 Grm. Kohlensäure und 0·0859 „ Wasser.

II. 0·2806 „ Substanz gaben 0·5161 Grm. Kohlensäure und 0·0779 „ Wasser.

III. 0·2717 „ Substanz gaben 0·5011 Grm. Kohlensäure und 0·0793 „ Wasser.

IV. 0·2991 „ Substanz gaben 22·6 CC. Stickstoff bei 21·1° C. und 752 Mm.

V. 0·3002 Grm. Substanz gaben 22·8 CC. Stickstoff bei 20·1° C. und 751·2 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V
C....	50·13	50·16	50·29	—	—
H....	3·04	3·08	3·24	—	—
H....	—	—	—	8·50	8·58

Diese Zahlen stimmen mit jenen, welche für eine Pyridindicarbonsäure berechnet sind, vollkommen überein:

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_5NO_4$	Gefunden im Mittel
C....	50·29	50·19
H....	2·99	3·12
N....	8·48	8·54

Wir erhielten die Lutidinsäure stets nur mit 1 Molekül Wasser krystallisirt, welches sie weder beim Liegen an der Luft noch unter der Luftpumpe über Schwefelsäure, sondern erst bei 100° C. verliert:

I. 0·3113 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0307 Grm. Wasser.

II. 0·3311 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0325 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_7H_5NO_4+H_2O$
H_2O....	9·86	9·80	9·73

Durch die Untersuchung folgender Salze wurde die Richtigkeit der oben gegebenen Formel sichergestellt.

Neutrales Kalisalz. Dasselbe bildet eine äusserst hygroskopische in Nadeln krystallisirende Masse, die sich aber schwierig rein erhalten lässt und sich in Folge dessen zur Analyse nicht eignet.

Saures Kalisalz. Wurde in der gewöhnlichen schon vorhin erwähnten Weise dargestellt. Es krystallisirt aus der mässig concentrirten Lösung beim langen Stehen in harten, zu Krusten vereinigten Krystallwarzen. Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol aber nahezu unlöslich.

Es enthält Krystallwasser, welches bei 120° C. entweicht. Die Analyse ergab:

I. 0·5088 Grm. Substanz gaben 0·7695 Grm. Kohlensäure und 0·1040 „ Wasser.

II. 0·5797 „ Substanz gaben 0·2418 Grm. schwefelsaures Kali.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_7H_4KNO_4$
C....	41·22	—	40·97
H....	2·27	—	1·95
K....	—	18·69	19·02

Die Wasserbestimmung ergab:

0·6072 Grm. Substanz verloren bei 120° C. 0·0275 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4KNO_4+{}^1/_2H_2O$
H_2O	4·52	4·20

Neutrales Ammonsalz. Wird wie das der Isocinchomeronsäure dargestellt, welchem es auch sehr ähnlich ist. Das Salz bildet ein weisses, sehr hygroskopisches Krystallmehl, welches aus rundlichen Körnern besteht, die aus feinen, radial angeordneten mikroskopischen Nadeln zusammengesetzt sind.

Es ist sowohl in Wasser, als auch in Alkohol löslicher als das der Isocinchomeronsäure.

Die Analyse der unter der Luftpumpe getrockneten Verbindung ergab:

I. 0·4071 Grm. Substanz gaben 0·6219 Grm. Kohlensäure und 0·1957 „ Wasser.

II. 0-3792 „ Substanz gaben 0·3756 Grm. Platin, entsprechend 0·0646 Grm. Ammoniak.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C^7H^3(NH_4)_2NO_4$
C	41·67	—	41·79
H	5·34	—	5·47
NH_3 ..	—	17·04	16·91

Saures Ammonsalz. Das neutrale Ammonsalz dieser Säure verliert beim Erhitzen auf 100° C., ein Molekül Ammoniak. Wir haben daher diese Verbindung auf demselben Wege erhalten können, wie das saure Ammonsalz der Isocinchomeronsäure.

Es unterscheidet sich von diesem durch seine grössere Löslichkeit in Wasser; auch kann es nicht in grösseren Krystallen, sondern nur in mikroskopischen, farblosen, hygroskopischen Nadeln erhalten werden, wenn eine wässerige Lösung des Salzes unter einer Glocke über Schwefelsäure eindunstet.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab:

I. 0·2385 Grm. Substanz gaben 0·3987 Grm. Kohlensäure und 0·0952 „ Wasser.

II. 0·2715 „ Substanz gaben 37·5 CC. Stickstoff bei 22° C. und 750·4 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_7H_4(NH_4)NO_4$
C....	45·54	—	45·64
H....	4·43	—	4·34
N....	—	15·44	15·30

Das lufttrockene Salz enthält ein Molekül Krystallwasser wie die Bestimmung zeigt:

0·3488 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0307 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4(NH_4)NO_4+H_2O$
H_2O....	8·80	8·91

Neutrales Calciumsalz. Auch hier erhält man das Salz mit verschiedenem Wassergehalt, wenn man so verfährt, wie wir es bei dem Kalksalz der Isocinchomeronsäure bereits beschrieben haben.

In der Kälte fällt ein weisses, glanzloses, krystallinisches Pulver aus, welches 3 Moleküle Wasser enthält, die erst bei 200° C. vollständig entweichen. Die Verbindung ist, einmal ausgeschieden, in Wasser schwer löslich.

Die Analyse des bei 210° C. getrockneten Salzes ergab:

I. 0·3242 Grm. Substanz gaben 0·0877 Grm. Calciumoxyd.

II. 0·2674 „ „ „ 0·0721 „ „

III. 0·3204 „ „ „ 0·4793 „ Kohlensäure und 0·0508 „ Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	III	Berechnet für $C_7H_3CaNO_4$
C....	—	—	40·79	40·97
H....	—	—	1·55	1·46
Ca...	19·32	19·26	—	19·51

Die Wasserbestimmungen ergaben:

I. 0·3388 Grm. Substanz verloren bei 210° C. 0·0714 Grm. Wasser.

II. 0·4052 „ „ „ „ 210 „ 0·0846 „ „

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_7H_3CaNO_4+3H_2O$
H_2O....	21·07	20·88	20·85

In der Hitze scheidet sich ein feinkörniges Salz aus, welches nur 1 Molekül Wasser enthält.

Die Analyse und Wasserbestimmung ergaben:
0·3242 Grm. Substanz gaben 0·0877 Grm. Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3CaNO_4$
Ca	19·32	19·51

0·3495 Grm. Substanz verloren bei 200° C. 0·0253 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3CaNO_4+H_2O$
H_2O	7·84	8·07

Saures Kalksalz. Aus einer mit Chlorcalcium versetzten Lösung des entsprechenden Ammonsalzes scheidet sich beim langsamen Verdunsten dieses in kleinen Nadeln krystallisirende Salz ab, welches in warmem Wasser ziemlich leicht löslich ist.

Die erste Abscheidung trennt man durch Aufstreichen auf poröse Platten von der Mutterlauge und reinigt das Pulver durch Umkrystallisiren aus Wasser. Das Salz enthält Krystallwasser, welches bei 140° entweicht.

Eine Kalkbestimmung in der bei 140° getrockneten Substanz ergab:
0·4882 Grm. Substanz gaben 0·0727 Grm. Calciumoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4CaNO_4$
Ca	10·64	10·75

Die Wasserbestimmung lieferte folgendes Resultat:
0·5344 Grm. Substanz verloren bei 140° 0·0462 Grm.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4CaNO_4+H_2O$
H_2O	8·64	8·22

Neutrales Magnesiasalz. Wurde wie das entsprechende Salz der Isocinchomeronsäure dargestellt. Es ist leichter in Wasser löslich als dieses und krystallisirt in glanzlosen, mikroskopischen Nadeln. Für die Analyse wurde es bei 190° C. getrocknet, da auch dieses Salz erst um 170° C. sein Wasser vollständig verliert.

Die Magnesiabestimmung ergab:

0·2874 Grm. Substanz gaben 0·0604 Grm. Magnesia.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5MgNO_4$
Mg	12·60	12·69.

Das Salz enthält, wie das der Isocinchomeronsäure 5 Mol. Wasser, wie folgende Bestimmung erweist:

0·4286 Grm. Substanz verloren bei 190° C. 0·1402 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3MgNO_4+5H_2O$
H_2O	32·71	32·25

Neutrales Kupfersalz. Durch Erwärmen einer mässig concentrirten Lösung der Säure mit essigsaurem Kupfer dargestellt. Das Salz fällt in Form eines lichtblaugrünen Pulvers heraus, das entschieden krystallinisch und in Wasser unlöslich ist. Es kann daher durch Auswaschen vollkommen gereinigt werden.

Es enthält Krystallwasser, welches aber ebenso schwierig vollständig auszutreiben ist, wie bei dem entsprechenden Salze der Isocinchomeronsäure.

Wir haben die Verbindung zur Analyse bei 210° C. im Kohlensäurestrom getrocknet. Nach dem Vertreiben des Krystallwassers nimmt die Verbindung eine grasgrüne Farbe an.

Bei der analytischen Bestimmung wurden folgende Werthe erhalten:

I. 0·4145 Grm. Substanz gaben 0·5562 Grm. Kohlensäure und 0·0532 Grm. Wasser.

II. 0·4145 Grm. Substanz gaben 0·1442 Grm. Kupferoxyd.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet für $C_7H_3CuNO_4$
C	36·59	—	36·78
H	1·42	—	1·31
Cu ...	—	27·77	27·84

Das lufttrockene Salz enthält 3 Moleküle Wasser, wie die folgende Bestimmung zeigt:

0·5112 Grm. Substanz verloren bei 210° C. 0·0977 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3CuNO_4+3H_2O$
H_2O	19·11	19·12

Die Lutidinsäure sowohl, als auch die Isocinchomeronsäure verbinden sich mit Salzsäure oder anderen Säuren zu krystallisirten Verbindungen, wie dies bei anderen stickstoffhaltigen Säuren ähnlicher Natur (Picolinsäure, Nicotinsäure) der Fall ist, auch geben sie mit Salzsäure und Platinchlorid lose Verbindungen, die wir indessen wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht näher untersuchten.

Nach den angeführten analytischen Daten ist die Lutidinsäure eine zweibasische Säure nach der Formel $C_5H_3N \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$ und könnte daher durch directe Oxydation eines Dimethylpyridins oder Lutidins entstanden sein.

Nach dieser Auffassung müsste die Lutidinsäure wie die Isocinchomeronsäure eine Pyridindicarbonsäure sein. Als entscheidender Beweis dafür ist die

trockene Destillation des Kalksalzes

der Lutidinsäure mit überschüssigem Ätzkalk anzuführen. Wie alle Pyridincarbonsäuren, zersetzt sich nämlich auch die Lutidinsäure bei dieser Operation in Kohlensäure und Pyridin. Den Versuch haben wir in der schon mehrfach beschriebenen Weise ausgeführt, und erhielten thatsächlich ein öliges Product, welches die Eigenschaften des Pyridins besass. Da wir zu dieser Reaction nur 3 Grm. Säure anwandten, so konnten wir eine Siedepunktsbestimmung nicht vornehmen, und verwandelten daher die gewonnene Basis nach der Reinigung in das Platindoppelsalz, dessen Analyse die Identität ausser Zweifel stellte. Dieselbe ergab:

I. 0·4886 Grm. Substanz gaben 0·3799 Grm. Kohlensäure und 0·0910 Grm. Wasser.

II. 0·3717 Grm. Substanz gaben 0·1275 Grm. Platin.
III. 0·6115 „ „ „ 0·9269 Grm. Chlorsilber.
IV. 0·9183 „ „ „ 41·2 CC. Stickstoff bei 19·9° C. und 756·6 Mm.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet für $C_5H_5N+HCl+ptCl_2$
C....	21·20	—	—	—	21·03
H....	2·07	—	—	—	2·10
Pt....	—	34·30	—	—	34·60
Cl....	—	—	37·48	—	37·34
N....	—	—	—	5·11	4·90

Die Ausbeute ist, da der Verlauf der Reaction sehr glatt ist, fast quantitativ.

Zersetzung der Lutidinsäure bei hoher Temperatur.

Wird die Lutidinsäure einige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so bildet sich unter Kohlensäureabspaltung eine Pyridinmonocarbonsäure, [1] welche jedoch weder mit der Picolinsäure, noch mit der Nicotinsäure, wohl aber mit der kürzlich von Skraup[2] entdeckten dritten Pyridinmonocarbonsäure identisch ist.

Die neue Säure haben wir in analoger Weise dargestellt, wie die Nicotinsäure aus der Isocinchomeronsäure. Aus dem Kupfersalze abgeschieden, wird die Säure, die wir mit dem Namen

Isonicotinsäure

bezeichnen wollen, in feinen, farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln gewonnen, die in kaltem Wasser schwer, in siedendem etwas leichter löslich sind. In Alkohol ist diese Säure selbst bei der Siedhitze fast unlöslich.

Beim Erhitzen verflüchtigt sich die Säure ohne erst zu schmelzen und verbreitet hiebei einen stechenden Geruch. Sie

---

[1] Hiebei tritt der penetrante Pyridingeruch auf, was wohl Ramsay veranlasst haben dürfte, anzunehmen, dass der Zerfall der Säure in Pyridin und Kohlensäure erfolgt.

[2] Sitzungsberichte d. kais. Akademie d. Wissensch., 1879, Juli-Heft.

hat einen angenehm sauren Geschmack. Ihre wässerige Lösung wird durch Silbernitrat gallertig weiss gefällt. Der Niederschlag löst sich beim Erwärmen und scheidet sich beim Erkalten in Form eines weissen Krystallpulvers wieder aus. Bleizucker, sowie Bleiessig vermögen die Säure nicht zu fällen.

Essigsaures Kupfer erzeugt in einer concentrirten heissen Lösung der Säure einen deutlich krystallinischen, grünen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag.

Der Schmelzpunkt der Isonicotinsäure konnte nur im zugeschmolzenen Röhrchen bestimmt werden, was auch Skraup anführt. Wir haben ihn bei 309·5° C. beobachtet.

Die Säure krystallisirt ohne Krystallwasser.

Die Analysen der unter der Luftpumpe getrockneten Verbindung ergaben:

I. 0·2678 Grm. Substanz gaben 0·5760 Grm. Kohlensäure und 0·0989 Grm. Wasser.

II. 0·3028 Grm. Substanz gaben 0·6491 Grm. Kohlensäure und 0·1123 Grm. Wasser.

III. 0·3063 Grm. Substanz gaben 31·4 CC. Stickstoff bei 21° C. 754·1 Mm.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	Berechnet für $C_6H_5NO_2$
C....	58·66	58·46	—	58·53
H....	4·10	4·12	—	4·06
N....	—	—	11·57	11·38

Die Richtigkeit dieser Formel haben wir durch die Untersuchung folgender Salze und Verbindungen controlirt.

Ammonsalz wird in Form feiner, seideglänzender, zu Krusten verwachsener, krystallwasserfreier Nadeln erhalten, wenn man eine mit Ammoniak abgesättigte Lösung der Säure über Schwefelsäure langsam eindunsten lässt. Die Analyse der unter der Luftpumpe getrockneten Verbindung ergab folgende Werthe:

I. 0·2842 Grm. Substanz gaben 0·5331 Grm. Kohlensäure und 0·1509 Grm. Wasser.

II. 0·2308 Grm. Substanz gaben 40·4 CC. Stickstoff bei 19·1° C. 759·8 Mm.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet für $C_6H_4(NH_4)NO_2$
C....	50·15	—·—	51·43
H....	5.90	—·—	5·71
N....	—·—	20·09	20·00

Kalksalz wurde durch Absättigen einer verdünnten wässerigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Kalk dargestellt. Beim langsamen Verdampfen krystallisirt die Verbindung in feinen, weissen, seideglänzenden Nadeln heraus, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Das Salz enthält Krystallwasser, welches erst bei 170° vollständig entweicht. Die Analyse ergab:

I. 0·3652 Grm. Substanz gaben 0·0714 Grm. Kalk
II. 0·2629 „ „ „ 0·4908 Grm. Kohlensäure und 0·0715 „ Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet für $C_6H_4CaNO_2$
C....	—	50·91	50·70
H....	—	3·02	2·81
Ca...	13·96	—	14·08

Für das lufttrockene Salz ergab die Analyse einen Gehalt von 2 Molekülen Krystallwasser.

I. 0·4540 Grm. Substanz verloren bei 170° C. 0·0888 Grm. Wasser.
II. 0·3287 Grm. Substanz verloren bei 170° C. 0·0656 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet für $C_6H_4CaNO_2+2H_2O$
H_2O....	19·56	19·96	20·22

Salzsäureverbindung. Löst man Isonicotinsäure in mässig concentrirter Salzsäure auf, so scheiden sich beim Verdunsten grosse, glänzende, monokline Säulen ab, die, obzwar wasserfrei, beim Liegen an der Luft doch nach einiger Zeit opak werden.

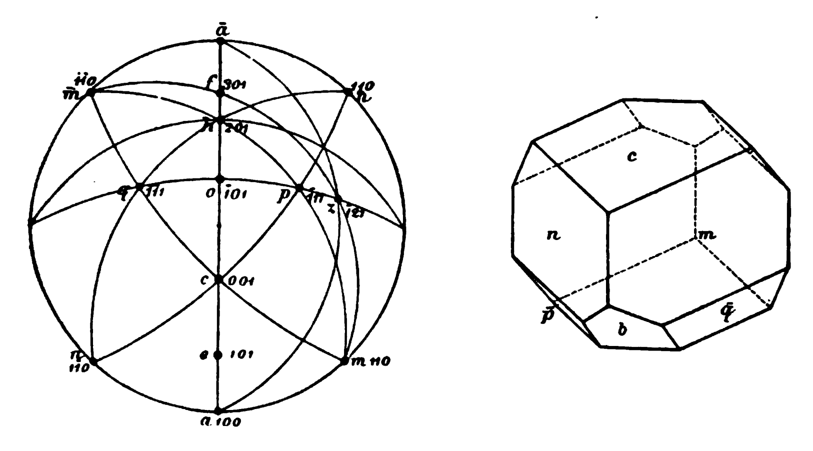
Die Analyse der unter der Luftpumpe über Kalk getrockneten Verbindung lieferte folgende Zahlen:

0·3218 Grm. Substanz gaben 0·2930 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5NO_2+HCl$
Cl	22·25	22·48

Die Messung der Krystalle, sowie alle weiteren krystallographischen Daten verdanken wir der Freundlichkeit des Herrn Dr. Brezina.



Ausgezeichnet glatte, jedoch zuweilen durch Zwillingsbau nach ($\bar{1}01$) gestörte Krystalle.

Krystallsystem triklin, pseudomonoklin, scheinbare Symmetrieebene (010).

Elemente: $a:b:c = 1{\cdot}0788 : 1 : 1{\cdot}0500$. $\alpha = 90°\ 13{\cdot}1$; $\beta = 120°\ 52{\cdot}6$; $\gamma = 89°\ 44{\cdot}4$.

Flächen: *a* (100), *c* (001), *e* (101), *o* ($\bar{1}01$), *h* ($\bar{2}01$), *m* (110), *n* ($1\bar{1}0$), *q* ($\bar{1}1\bar{1}$), *p* ($\bar{1}11$), *z* ($\bar{1}21$).

Winkel:

Flächen		Rech-nung	Messung	Zahl der Kanten	Fehler Mittel
a c	100.001	58°57′	—	—	—
c o	001.$\bar{1}$01	59 11	59°12′	4	6
$\bar{a}$ o	$\bar{1}$00.$\bar{1}$01	61 52	61 47	1	—
c $\bar{o}$	001.10$\bar{1}$	120 49	120 42	3	13
o h	$\bar{1}$01.$\bar{2}$01	31 0	31 9	1	—
m n	110.1$\bar{1}$0	85 25	85 31	1	—
o q	$\bar{1}$01·$\bar{1}\bar{1}$1	42 38	42 44	4	9
o p	$\bar{1}$01.$\bar{1}$11	42 54	43 1	4	3
o $\bar{p}$	$\bar{1}$01.1$\bar{1}\bar{1}$	137 6	137 1	1	—
p $\bar{q}$	$\bar{1}$11.11$\bar{1}$	94 28	94 30	1	—
c q	001.$\bar{1}\bar{1}$1	67 59	68 15	3	28
q $\bar{m}$	$\bar{1}\bar{1}$1.$\bar{1}\bar{1}$0	44 12	44 10	3	5
c m	001.110	67 50	67 37	4	14
c p	001.$\bar{1}$11	67 50	66 19	1	—
p $\bar{n}$	$\bar{1}$11.$\bar{1}$10	44 33	44 23	1	—
o $\bar{n}$	$\bar{1}$01.$\bar{1}$10	69 32	69 32	1	—

cq und *cp* sind an einem schlecht ausgebildeten Krystalle gemessen.

Spaltbarkeit ausgezeichnet ($\bar{1}$01).

Ebene der optischen Axen ohne merkbare Abweichung von der scheinbaren Symmetrieebene, Bisectrix in der letzteren um 8°33 (in Glas gemessen) von 101 nach vorwärts geneigt.

Doppelbrechung energisch. Optisches Schema (nach Analogie der monoklinen Substanzen)

$$100\ \mathfrak{b}\underline{\mathfrak{a}} = 118°8—((8°33));\ \bar{1}01\ A = ((—11°4));$$
$$\bar{1}01\ B = ((+28°9))$$

für Natriumlicht.

Salzsaure Platindoppelverbindung. Scheidet sich in grossen lichtorangegelben, stark glänzenden Krystallen ab, wenn man eine Lösung der Isonicotinsäure in mässig verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid versetzt und in einer Glocke über Schwefelsäure verdunsten lässt. Die Verbindung ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Sie enthält wie die analogen Verbindungen der Picolinsäure und Nicotinsäure 1 Molekül Wasser.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab:

I. 0·3684 Grm. Substanz gaben 0·1039 Grm. Platin.
II. 0·4400 „ „ „ 0·5727 „ Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_6H_5NO_2+HCl+ptCl_2$
Pt....	30·10	—	29·98
Cl....	—	32·08	32·35

Die Wasserbestimmungen lieferten:

I. 0·3684 Grm. Substanz verloren bei 105° C. 0·0233 Grm. Wasser.
II. 0·4721 Grm. Substanz verloren bei 105° C. 0·0261 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_6H_5NO_2+HCl+ptCl_2+H_2O$
H_2O....	6·31	5·52	5·18

Das specifische Gewicht der Platindoppelverbindung wurde bei 18·9 zu 2·1568 gefunden, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur.

Die krystallographische Bestimmung ergab:

Die nicht sehr glänzenden, ziemlich grossen Krystalle ergaben scheinbar — vergl. pag. 862.

Krystallsystem: Monoklin.

Elemente: $a : b : c = 1·5124 : 1 : 1·8564$; $\beta = 124°48'$.

Flächen: *c* (001), *d* ($\bar{1}01$), *f* (101), *m* (110), *p* ($\bar{1}11$).

Winkel:

Flächen		Rechnung	Messung	Zahl der Kanten	Fehler Mittel
—	010.110	38°50′	—	—	—
m m′	110.$\bar{1}$10	—	77 41	4	6
—	100.001	55 12	—	—	—
c d	001.$\bar{1}$01	73 27	74 2	3	32
d f	$\bar{1}$01.101	75 54	74 50	1	—
c f	001.101	30 40	31 18	2	35
m p	$\bar{1}$10.$\bar{1}$11	30 17	30 12	6	16
p c	$\bar{1}$11.001	80 42	80 41	4	23
c m	001.110	69 1	69 7	5	13
d p	$\bar{1}$01.$\bar{1}$11	—	55 24	4	7
d m	$\bar{1}$01.$\bar{1}$10	—	66 56	4	10
m p′	$\bar{1}$10.11$\bar{1}$	65 15	66 1	1	—

Spaltbarkeit vollkommen (110) deutlich (001). Flächenausdehnung meist unsymmetrisch.

Optisches Schema (100) c a = 171° circa

Die Isonicotinsäure, auf so glatte Weise aus der Lutidinsäure, welche bei der Destillation mit Kalk Pyridin liefert, entstanden, muss voraussichtlich bei dieser Zersetzungsweise ebenfalls Pyridin liefern. In der That erhält man leicht diese Basis, wenn man das Kalksalz der Isonicotinsäure in der schon mehrfach beschriebenen Weise mit Ätzkali gemischt der trockenen Destillation unterwirft. Nach passender Reinigung des Rohdestillates erhält man eine in Wasser lösliche Basis, die alle Eigenschaften des Pyridins besitzt. Die daraus dargestellte Platindoppelverbindung gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·3329 Grm. Substanz gaben 0·1148 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5N+HCl+ptCl_2$
Pt....	34·48	34·60

Die Reihe der Pyridinmonocarbonsäuren ist durch die Auffindung der Isonicotinsäure vervollständigt und man ist, die Gleichwerthigkeit der Plätze 2 und 6 im Körner'schen Pyridinschema

```
        4
      / C \
   5 C     C 3
     ||    |
   6 C     C 2
      \ N /
        1
```

vorausgesetzt, zur Kenntniss aller möglichen isomeren Pyridinmonocarbonsäuren gelangt. Allerdings reicht das bis jetzt vorhandene Material nicht aus, um in diesen die Stellung der Carboxylgruppen zum Stickstoff zu bestimmen.

Der Übersicht halber wollen wir die Eigenschaften der 3 Pyridinmonocarbonsäuren nebeneinander stellen, um die Unterschiede derselben deutlich hervortreten zu lassen.

		Picolinsäure	Nicotinsäure	Isonicotinsäure
Schmelzpunkt		134·6—136	228°	309°
Verhalten gegen	Wasser	In kaltem und warmem Wasser leicht löslich	In kaltem schwer, in heissem leicht löslich	In kaltem sehr schwer, beim Sieden leicht löslich
	Alkohol	In der Wärme leicht löslich	In der Wärme ziemlich leicht löslich	In der Wärme nur sehr schwierig löslich
	essigs. Blei	Wird nicht gefällt	Wird nicht gefällt	Wird nicht gefällt
	essigs. Kupfer	Fällt nach kurzer Zeit violette Blättchen, die im Wasser beim Kochen sich lösen	Erzeugt einen lichtblaugrünen Niederschlag, der auch in grossen Quantitäten Wasser sich nicht löst	Fällt die Säure in der Wärme in der Form eines hellgrünen krystallinischen Pulvers
	salpeters. Silber	Fällt dieselbe schleimig-weiss	Wird weiss gefällt	Weisser, flockiger Niederschlag, der rasch krystallinisch wird
Krystallform d. Ammonsalzes		Triklin a:b:c=0·9556 : 1 : 0·987	Nur in kleinen, matten Nadeln zu erhalten, die nicht messbar sind	Feine, seidenglänzende Nadeln

	Picolinsäure	Nicotinsäure	Isonicotinsäure
Krystallform des Kalksalzes	Kleine glänzende nicht messbare Nadeln, die sehr schnell trüb werden	Schiefprismatisch	Feine weisse seidenglänzende Nadeln
Krystallform der salzs. Verbindung	Prismatisch a : b : c = 1 : 0·8993 : 0·5635 Kryst. werden schnell trübe	Schiefprismatisch a : b = 1·0619 : 1 Krystalle verändern sich gar nicht	Triklin a : b : c = 1·0788 : 1· 1·0500 Krystalle werden nach kurzer Zeit opak
Krystallform der salzs. Platindoppelverbind.	Schiefprismatisch a : b : c = 1·4468 : 1 : 2·0404	Schiefprismatisch a : b : c = 1·6233 : 1 : 1·8251	Monoklin a : b : c = 1·5124 : 1 : 1·8564
Spec.Gew. d. Platindoppelverbind.	2·0672	2·1297	2·1568

Einwirkung von Wasserstoff auf die Lutidin- und Isocinchomeronsäure.

Die Cinchomeronsäure liefert bei der Einwirkung von Wasserstoff, der sich aus Natriumamalgam entwickelt, eine stickstofffreie Säure, welche beim Erhitzen in eine Säure $C_6H_6O_3$ und Kohlensäure zerfällt. Diese Reaction liefert in der That auch bei den abgehandelten Säuren stickstofffreie Producte, die inzwischen sehr schlecht krystallisiren. Erst in einer nächsten Abhandlung sollen sämmtliche stickstofffreie Säuren, welche aus den Pyridinmono- und Pyridindicarbonsäuren entstehen, ausführlich besprochen werden.

Da sowohl die Lutidin- als auch die Isocinchomeronsäure entschieden zweibasische, als Pyridindicarbonsäuren anzusprechende Verbindungen sind, so können die denselben correspondirenden Lutidine nur als Dimethylpyridine betrachtet werden. Ramsay[1] hebt zwar hervor, dass Lutidin gewiss kein Dimethylpyridin sei und stützt seine Behauptung darauf, dass er nicht vermochte, aus dem Methyläther der Dicarbopyridensäure durch Destillation mit Ätznatron bei der Rothglut Lutidin zu erhalten, ein Vorgang, der nach folgender Gleichung

[1] Phil. mag. [5], 4. 250.

$$C_5H_3N \begin{cases} COOCH_3 \\ COOCH_3 \end{cases} + 4Na(OH) = 2H_2O + 2Na_2CO_3 + C_5H_3N \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$$

hätte verlaufen sollen.

Die Entstehung des Lutidins nach dem angeführten Schema wäre aber, wie wir glauben, auch höchst merkwürdig und ist im Voraus wohl kaum zu erwarten, da doch offenbar die nächste Einwirkung des Ätznatrons auf den Methyläther im Sinne der Gleichung

$$C_5H_3N \begin{cases} COOCH_3 \\ COOCH_3 \end{cases} + 2NaOH = 2\,CH_3(OH) + C_5H_3N \begin{cases} COONa \\ COONa \end{cases}$$

verlaufen dürfte. Das gebildete Natronsalz aber wird bei hoher Temperatur nichts anderes als Pyridin liefern. In der That erhielt auch Ramsay, wie er selbst angibt, nur Pyridin.

In den letzten Jahren sind zu wiederholten Malen bei Untersuchungen Pyridindicarbonsäuren erhalten worden, und es finden sich daher in der Literatur einige Säuren von der Zusammensetzung $C_7H_5NO_4$ beschrieben.

So beschrieb Dewar [1] eine Dicarbopyridensäure, welche später Ramsay näher untersucht hat. Die Producte, die diese Forscher in Händen hatten, sind nach dem eben Mitgetheilten entschieden identisch mit der Isocinchomeronsäure.

Ferner erhielt der Eine von uns [2] bei der Oxydation des Cinchonins, Cinchonidins und Chinins die Cinchomeronsäure $C_7H_5NO_4$, welche bei 249—251° schmilzt.

Weiters beschreiben Ramsay und Dobbie [3] eine Dicarbopyridinsäure, welche durch Oxydation des Chinins mit übermangansaurem Kali erhalten wurde.

Endlich erhielten Hoogewerff und van Dorp [4] zwei Pyridindicarbonsäuren. Die eine derselben wurde durch Erhitzen der durch Oxydation des Chinins mit übermangansaurem Kali entstehenden Pyridintrincarbonsäure auf 180—190° dargestellt. Diese Säure schmilzt bei 254°, gibt keine Eisenreaction und krystallisirt ohne Wasser. Nach diesen spärlichen Mittheilungen zu urtheilen, ist dieselbe mit der Cinchomeronsäure identisch,

---

[1] Zeitschrift für Chemie, 1871, 116.

[2] Sitzungsber. d. kais. Ak. d. Wissensch. 1874 April-Heft, 1875 Oct.-Heft und 1879 Mai-Heft.

[3] Berliner Berichte, 1878, 324.

[4] Berliner Berichte 1879, 747.

deren Schmelzpunkt bei 251° liegt und die weder eine Eisenreaction liefert, noch Krystallwasser besitzt.

Die andere war von den genannten Forschern[1] durch energische Oxydation des Chinolins gewonnen, und ihr Schmelzpunkt zu 222—225° angegeben worden. Trotz der Schmelzpunktsdifferenz von beinahe 30° dürfte sie, wir wir vermuthen, ebenfalls mit der Cinchomeronsäure identisch sein.

Die Vermuthung gründet sich auf den Umstand, dass die Cinchomeronsäure aus Chinolsäure,[2] welche unbedingt ein Chinolinderivat[3] ist, entsteht und daher die Stellung 1, 2, 3 (siehe pag. 855) haben muss. Andererseits müsste die aus dem Chinolin entstehende Säure, wenn sie eine Pyridindicarbonsäure ist, ebenfalls die Stellung 1, 2, 3 besitzen, so dass also die beiden Säuren identisch sein müssen.

Da Ramsay und Dobbie[4] in einer späteren Abhandlung ihr Oxydationsproduct als eine Tricarbonsäure betrachten, so sind bis jetzt mit Sicherheit nur drei Pyridindicarbonsäuren bekannt, und wir wollen in der nachfolgenden Zusammenstellung die Unterschiede derselben besonders hervorheben.

		Lutidinsäure	Isocinchomeronsäure	Cinchomeronsäure
Schmelzpunkt		220	236	249—251
Verhalten gegen	Wasser	in kaltem schwer, in heissem leicht löslich.	selbst in heiss. sehr schwer löslich.	in kaltem Wasser unlöslich, in heissem nur spurenweise löslich.
	Silbernitrat	Fällt gelatinös weiss.	Wird pulverig weiss gefällt.	Wird weiss deutlich krystallinisch gefällt.

[1] Berl. Berichte, 1879, 748 (Note).
[2] Akad.-Berichte, Mai-Heft.
[3] Akad.-Berichte, April-Heft.
[4] Berl. Berichte, 1879, 392.

		Lutidinsäure	Isocinchomeronsäure	Cinchomeronsäure
Verhalten gegen	Bleiacetat	Weisser Niederschlag, der weder in viel Wasser, noch im Überschusse des Fällungsmittels löslich ist.	Weisser krystallinisch. Niederschlag, der im Wasser theilweise, im Überschusse des Fällungsmittls. leicht löslich ist.	Erzeugt einen weissen, flockigen, in Wasser fast unlöslich. Niederschlag, der aber im Überschuss des Fällungsmittels löslich ist.
	Kupferacetat	Lichtblauer, undeutlich krystallinisch. Niederschlag.	Erzeugt bei anhaltendem Kochen einen lichtblauvioletten Niederschlag von krystallinischem Aussehen.	Fällt die Substanz in der Kälte, doch ist der Niederschlag in einem kleinen Überschusse des Fällungsmittels löslich. Beim Erwärmen grüner Niederschlag, der sich in der Kälte wieder auflöst.
	Eisensulfat	Blutrothe Färbung. Nach längerem Stehen brauner Niederschlag.	Bräunlichgelbe Farbe. Abscheidung eines braunen Körpers nach längerem Stehen.	Keine Färbung.
Krystallwasser der Säure		Krystalle mit 1 Mol. Wasser.	Krystallisirt mit 1, unter Umständen mit $1^1/_2$ Mol. Wasser.	Kein Krystallwasser.
Krystallform des sauren Ammonsalzes		Feine, weisse Nadeln.	Trikline Prismen: a:b:c = 0·5824 : 1 · 0·3710	

	Lutidinsäure	Isocinchomeronsäure	Cinchomeronsäure
Zerfall beim Erhitzen	Kohlensäure und Isonicotinsäure vom Schmelzpunkt 309°.	Kohlensäure und Nicotinsäure vom Schmelzpunkt 229°.	

Über die Constitution, respective die Stellung der Carboxylgruppen, lässt sich zur Zeit wohl nur vermuthungsweise aussprechen, dass der Cinchomeronsäure die Stellung 1, 2, 3 zukommt, wenn der Platz des Stickstoffs mit 1 bezeichnet wird. Diese Vermuthung scheint durch die Synthese des Chinolins, welche Baeyer[1] kürzlich ausgeführt hat, eine wesentliche Stütze erhalten zu haben. Die Constitutionsformel des Chinolins ist hienach durch

```
  //C\   /C\\
 C     C     C
 |     ||    |
 C     C     C
  \\N/   \C//
```

folgendes Schema auszudrücken und es kann ganz analog dem Vorgang bei der Bildung von Phtalsäure aus dem Naphtalin nur eine Dicarbonsäure mit benachbarter Stellung der Carboxylgruppen entstehen; demnach müsste der aus dem Chinolin entstehenden Dicarbonsäure (Cinchomeronsäure) die Formel

```
      H
    //C\
  HC    C COOH
  |     ||
  HC    C COOH
    \\N/
```

zugesprochen werden.

---

[1] Berl. Ber. XII. 1320.

Wir werden nun aus der Cinchomeronsäure durch Erhitzen eine Monocarbonsäure darzustellen versuchen. Diese Säure müsste einerseits mit einer der drei bereits mehrfach erwähnten Pyridinmonocarbonsäuren identisch sein, andererseits könnte derselben nur die Stellung 1, 2 oder 1, 3 zugeschrieben werden. So dürften sich die ersten Anhaltspunkte für die Discussion der Stellungen gewinnen lassen.

Die löslichen Bleiverbindungen (B) werden ebenfalls mit Schwefelwasserstoff in der Siedhitze zersetzt. Die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit erstarrt nach mehrtägigem Stehen zu einer krystallinischen Masse, wenn man dieselbe bis zur Syrupconsistenz auf dem Wasserbade eindampft.

Mit Hilfe der Pumpe wird die krystallinische Ausscheidung (G) von dem zähen Syrup (H) befreit, welcher beim weiteren Eindampfen nach einiger Zeit noch weitere Mengen von (G) liefert.

Die Ausscheidung *(G)* wird zunächst durch wiederholtes Umkrystallisiren vom Syrup befreit, dann in viel Wasser gelöst und, da dieselbe noch sehr grosse Mengen von Isocinchomeron- und Lutidinsäure enthält, nochmals mit Bleicarbonat behandelt. Das Filtrat von den unlöslichen Bleisalzen liefert endlich nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen eine krystallinische Ausscheidung, die weder durch Bleizucker gefällt, noch durch Eisenoxydulsalze geröthet wird. Sie besteht nun aus Nicotin- und Isonicotinsäure, welche man durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol trennen kann.

Die Isonicotinsäure ist in diesem Lösungsmittel selbst beim Kochen nur sehr schwierig löslich, bleibt daher grösstentheils ungelöst zurück, wenn man das Gemisch mit nicht allzu grossen Mengen Alkohol einige Zeit im Sieden erhält. Durch mehrmalige systematische Wiederholung dieser Operation gelingt es endlich, die Säuren vollkommen zu trennen. Schliesslich werden dieselben aus Wasser umkrystallisirt.

Die in Alkohol schwer lösliche Säure besass den Schmelzpunkt 307·5, hatte alle Eigenschaften der schon früher be-

schriebenen Isonicotinsäure und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

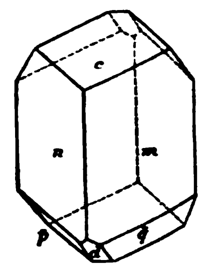
0·4149 Grm. Substanz gaben 0·8871 Grm. Kohlensäure und 0·1557 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5NO_2$
C	58·31	58·53
H	4·16	4·06

Lassen schon diese Angaben keinen Zweifel über die Identität der Säure zu, so wurde dieselbe auch durch den krystallographischen Vergleich der salzsauren Platindoppelverbindung bestätigt.

Starkglänzende kleine Krystalle, auf allen Flächen, mit Ausnahme von *p*, *q* und *d* mehrfache Bilder gebend.



Formen und Dimensionen denen von dem (auf pag. 853) sehr nahestehend; die Zone *pdq* zeigt jedoch mit Bestimmtheit den pseudosymmetrischen Charakter. Sie ergab:

pd = 54° 24·7′, 54° 32·0′, 54° 40·8′, 54° 56·4

qd = 55° 19·0′, 55° 19·7′, 55° 17·6′, 55° 35′.

Somit:

Krystallsystem: triklin pseudomonoklin, scheinbare Symmetrieebene (0 1 0).

Elemente:

a : *b* : *c* = 1·4980 : 1 : 1·8508

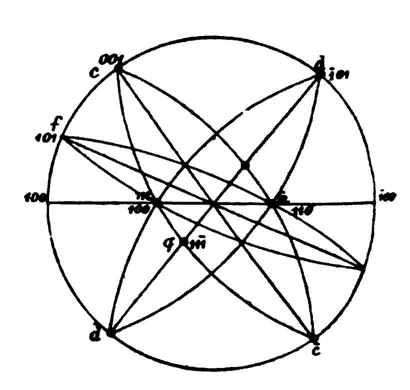
$\alpha = 89°\ 48'$; $\beta = 124°\ 26'$; $\gamma = 90°\ 23'$.

Flächen:

c(001) *d*($\bar{1}$01) *m*(110) *n*(1$\bar{1}$0) *p*($\bar{1}$11) *q*(1$\bar{1}$1)

Zwillingsbildung:

{(010)} u. a.



Winkel:

Flächen		Rechnung	Messung	Zahl der Kanten	Fehler Mittel
	100 . 001	55° 35'	—	—	—
cd	001 . $\bar{1}01$	73 31	—	—	—
mn	110 . $1\bar{1}0$	102	101 56	4	7
—	100 . 110	50 49	—	—	—
—	100 . $1\bar{1}0$	51 13	—	—	—
—	100 . 010	89 40	—	—	—
dp	$\bar{1}01$. $\bar{1}11$	55 24	55 25	4	6
dq	$\bar{1}01$. $\bar{1}\bar{1}1$	54 55	54 39	4	6
pq	$\bar{1}11$. $\bar{1}\bar{1}1$	110 18	109 59	6	16
db	$\bar{1}01$. 010	90 26	—	—	—
mc	110 . 001	69 13	69 8	5	1
cq	001 . $\bar{1}\bar{1}1$	80 43	80 52	3	8
qm	$\bar{1}\bar{1}1$. $\bar{1}\bar{1}0$	30 5	30 10	3	2
nc	$1\bar{1}0$. 001	69 7	68 53	4	3
cp	001 . $\bar{1}11$	80 38	80 45	1	—
$p\bar{n}$	111 . $\bar{1}10$	30 15	30 24	2	2

Optisches Schema (100) c a = 165° circa

Der Vergleich dieser Zahlen mit den für diese Verbindung früher gegebenen lehrt die Uebereinstimmung Beider.

Die in Alkohol lösliche Säure besass den Schmelzpunkt 229°, zeigte das Verhalten der Nicotinsäure und gab bei der Analyse Zahlen, welche mit den für diese Verbindung berechneten vollkommen übereinstimmen.

0·3933 Grm. Substanz gaben 0·8467 Grm. Kohlensäure und 0·1433 Grm. Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5NO_2$
C	58·81	58·53
H	4·05	4·06

Herr Dr. Brezina, der die aus dieser Säure dargestellte salzsaure Platindoppelverbindung krystallographisch verglich, fand dieselbe mit der analogen Verbindung der Nicotinsäure identisch.

Ausgezeichnet spiegelnde, bis 1 Ctm. grosse, nach der Symmetrieaxe säulenförmige Krystalle übereinstimmend mit Ditscheiner's Verbindung.

Flächen		Ditscheiner Rechnung	Ditscheiner Messung	Brezina Messung	Zahl der Kant.	Fehler Mittel
am	100 . 110	57° 20'	57° 20'	57° 14'	2	2'
mm'	110 . $\bar{1}$10	65 20	65 20	65 11	2	2
cm	001 . 110	81 24	81 30	81 25	4	7
mp	$\bar{1}$10 . $\bar{1}$11	27 10	—	27 27	4	3
$\bar{a}p$	$\bar{1}$00 . $\bar{1}$11	67 7	—	67 19	3	8
mp	110 . 111	62 1	—	61 46	3	2

Optisches Schema:

Ditscheiner's Krystalle (100) ($\mathfrak{a}$ $\mathfrak{c}$) = 64° 15′,

Neu gemessene Verbindung (100) ($\mathfrak{a}$ $\mathfrak{c}$) = 63° 9′.

Bei dieser Verbindung liegt die Brisectix in der Symmetrieebene, Axenwinkel in Glas=98° Na Licht.

Das Auftreten von Pyridinmonocarbonsäuren in grösserer Menge unter den Oxydationsprodukten der Lutidine erscheint für den ersten Augenblick etwas befremdend, da die Basis, wie wir uns durch den Siedepunkt und durch die eingangs citirten Analysen überzeugt haben, von Picolinen frei war.

Die beiden Monocarbonsäuren könnten, wenn sie nicht neben den Dicarbonsäuren aus dem Lutidin nach der Gleichung

$$\underbrace{C_5H_3N\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.}_{\text{Lutidin}} + O_5 = \underbrace{C_5H_4N\left\{COOH\right.}_{\text{Monocarbons.}} + \underbrace{CH_2O_2}_{\text{Ameisens.}} + H_2O$$

gebildet werden, nur aus Basen entstehen, welche statt der zwei Methylgruppen ein Aethyl in der Nicotin-, respective in der Isonicotinsäurestellung enthielten. Solche aethilirte Pyridine scheinen aber in den von uns oxydirten Basen, nach unseren vorläufigen Trennungsversuchen mit Platinchlorid, nicht enthalten.

Die Bildung dieser Säuren wird also wohl im Sinne der gegebenen Gleichung erfolgt sein. In der That konnten wir (siehe pag. 823) aus dem Oxydationsgemisch Ameisensäure in nicht unerheblichen Quantitäten gewinnen, wodurch diese Erklärung sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Sowohl von der Darstellung der mit Bleisalzen fällbaren, als auch von der der nicht fällbaren Säuren hinterblieben syrupöse Massen (mit *D* und *H* bezeichnet), welche trotz mehrwöchentlichen Stehens keine Spur von Krystallisation mehr zeigten. Da sie nicht, in, für die weitere Untersuchung taugliche Form gebracht werden konnten und es nahe lag, dass hier unvollständig oxydirte Zwischenproducte vorliegen, so wurden dieselben mit Kali neutralisirt und in der Siedhitze so lange mit übermangansaurem Kali behandelt, bis dasselbe nur sehr langsam aufgebraucht zu werden begann. Wir erhielten denn auch in der That nach dieser Operation aus der vom Braunstein abfiltrirten Lösung, wenn wir sie in der beschriebenen Weise aufarbeiteten, weitere Mengen der Isocinchomeron- und Lutidinsäure. Es gelang so durch Wiederholung dieser Behandlungsweise fast Alles in die genannten Dicarbonsäuren überzuführen.

Aus diesen syrupösen Massen haben wir vergeblich Zwischenproducte, wie etwa eine Pyridinmonomethylcarbonsäure

$$C_5H_4N\begin{cases}CH_3\\COOH\end{cases}$$

in etwas grösseren Quantitäten darzustellen gesucht. Nur einmal erhielten wir eine bei 269° schmelzende Säure, die Zahlen gab, welche mit den für eine Methylmonocarbonsäure berechneten ganz gut übereinstimmten; die Menge derselben war aber zu gering, um sie ausführlich untersuchen zu können.

Um die Bildung der syrupösen Masse ganz zu umgehen, haben wir die Oxydation des Lutidins mit einer grösseren Menge Kaliumpermanganat ausgeführt, ohne aber unseren Zweck zu erreichen. Durch den Ueberschuss des Reagens wird die Ausbeute

an Dicarbonsäuren geringer, ohne dass qualitativ irgend etwas an dem Gange der Reaction geändert worden wäre.

Was endlich die Ausbeute anbelangt, so ist dieselbe in Anbetracht der mühevollen Darstellung, der schwierigen Trennung und Reinigung eine günstige zu nennen. Wir erhielten aus

	500	Grm.	der Lutidine (150—170°)
circa	25	„	Lutidin zurück
„	140	„	Isocinchomeronsäure
„	160	„	Lutidinsäure
„	75	„	Nicotin- und Isonicotinsäure
„	120	„	Syrup,

aus welchem wir noch namhafte Quantitäten der beiden Dicarbonsäuren gewinnen konnten.

Erhält die aufgestellte Behauptung, dass in den zwischen 150—170° siedenden Basen zwei isomere nach der Formel C_7H_9N zusammengesetzte Verbindungen enthalten seien, durch die Bildung zweier isomerer Säuren eine wesentliche Stütze, so bedürfte dieselbe noch des experimentellen Beweises. Vorläufige Versuche haben gezeigt, dass sich diese Substanzen mit Hilfe der Platindoppelverbindungen werden trennen lassen. Wir kommen aber auf diese Verhältnisse erst in einem späteren Berichte zurück, da wir erst jetzt jene Mengen Platin, welche zu einer Trennung im Grossen nöthig sind, beschafft haben.[1]

Stellen wir schliesslich die hauptsächlichsten Resultate unserer Untersuchung zusammen, so ergibt sich:

1. Die zwischen 150—170° siedenden Basen liefern bei der Oxydation zwei isomere Pyridincarbonsäuren und enthalten daher zwei isomere Lutidine.

2. Die Lutidine sind als Dimethylpyridine zu betrachten.

3. Beide Säuren geben bei der trockenen Destillation ihrer Salze Pyridin.

4. Die Isocinchomeronsäure spaltet sich bei höherer Temperatur in Kohlensäure und Nicotinsäure.

5. Aus der Lutidinsäure entsteht bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Kohlensäure die dritte isomere Pyridinmonocarbonsäure (Isonicotinsäure).

[1] An dieser Stelle theile ich auch mit, dass ich das dritte Picolin aufgefunden habe, über welches ich mir weitere Mittheilungen vorbehalte.

Wir beabsichtigen die Untersuchung der Pyridinbasen auch auf die höheren Homologen auszudehnen. Zunächst werden wir, obwohl sich Wischnegradsky[1] mit demselben Gegenstand zu beschäftigen angefangen hat, das Collidin in den Kreis unserer Arbeiten ziehen, da der Eine von uns schon seit einer Reihe von Jahren sich mit den Pyridinabkömmlingen beschäftigt und ausserdem die Untersuchung der Homologen desselben und zwar auch speciell in Bezug auf ihre Oxydationsproducte vor längerer Zeit und wiederholt[2] sich vorbehalten hat.

Nachschrift.

Nach dem Abschluss dieser Arbeit ist uns das jüngst erschienene Heft des Jahresberichts für 1878 in die Hand gekommen Aus diesem ersehen wir, dass Ramsay gegen seine frühere Behauptung aus dem Lutidin Dicarbonsäuren erhalten hat. Wahrscheinlich ist, so weit man dies aus den spärlichen Mittheilungen ersehen kann, seine β Säure mit unserer Jsocinchomeronsäure, seine γ Säure mit unserer Lutidinsäure identisch, so dass von drei Dicarbonsäuren aus dem Lutidin, die Er nach den letzten Mittheilungen anzunehmen scheint, nicht die Rede sein kann.

---

1 Berl. Berichte, XII, September-Heft.

2 Sitzungsbericht der kaiserl. Akademie 1878, Mai Heft und ebendaselbst 1879, Mai-Heft.

XXIII. SITZUNG VOM 13. NOVEMBER 1879.

Die Direction des k. k. Staatsgymnasiums in Freistadt dankt für die Betheilung dieser Anstalt mit den periodischen Schriften der Akademie und mit dem Anzeiger.

Das c. M. Herr Prof. Stricker übersendet eine Abhandlung: „Untersuchungen über die Entwicklung der centralen Nervengewebe", von S. Stricker und Dr. L. Unger.

Das c. M. Herr Prof. E. Weyr übersendet eine Abhandlung des Herrn stud. phil. Michael Trebitscher in Wien: „Über die Reduction eines Büschels von Curven zweiter Ordnung auf ein Strahlenbüschel."

Herr Vice-Präsident Hofrath Freiherr v. Burg überreicht eine Abhandlung „Über die Wirksamkeit der Sicherheitsventile bei Dampfkesseln" mit der Bemerkung, dass er der h. Classe bereits im Jahre 1862 unter demselben Titel eine ähnliche Arbeit vorgelegt habe, welche auch in den Sitzungsberichten der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe, Bd. XLV, Abth. II, erschienen ist.

Zu den in der Sitzung am 7. November gemachten Vorlagen ist eine von Herrn Josef Lorber, Forsttechniker in Spittal an der Drau, eingesendete Abhandlung, betitelt: „Schiessen unter Wasser" nachzutragen.

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Accademia Pontificia de' Nuovi Lincei: Atti. Anno XXXI Sessione V[a], VI[e] & VII[a] Roma 1878; 4°. — Anno XXXII. Sessione I[a] e II[a]. Roma, 1878—79; 4°.

— R. dei Lincei: Atti. Anno CCLXXII. 1877—78. Serie 3. Memorie della classe di scienze fisiche, matematiche e naturali. Volume II. Dispensa prima e seconda. Roma, 1878; 4°.

Accademia R. dei Lincei: Atti. Anno CCLXXVI. 1878—79. Serie 3ª. Transunti. Vol. III. Fascicolo 7º ed ultimo. Roma, 1879; 4º. — Sul Potere assorbente. Sul Potere emissivo termico delle fiamme, e Sulla temperatura dell' arco voltaico. Memoria del socio Francesco Rossetti. Roma, 1879; 4º.

Adamkiewicz, Albert Dr.: Das Schicksal des Ammoniak im gesunden und die Quelle des Zuckers und das Verhalten des Ammoniak im Diabetes-kranken-Menschen. Berlin, 1879; 8º.

Amersin, Ferdinand: Haschischgenuss im Abendland, Triest, 1879; 8º.

Annales des Mines. VIIᵉ série. Tome XVI. 4ᵐᵉ Livraison de 1879. Paris, 1879; 8º.

Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences. Tome LXXXIX. Nr. 17. Paris, 1879; 4º.

Fritsche, Dr. H.: The Climate of Eastern Asia. Shanghai; 8º.

Gesellschaft, deutsche chemische, zu Berlin: Berichte. XII. Jahrgang, Nr. 15. Berlin, 1879; 8º.

— naturforschende zu Leipzig: Sitzungsberichte. V. Jahrgang 1878. Leipzig, 1878; 8º.

— der Wissenschaften, königl. sächsische zu Leipzig: Berichte über die Verhandlungen. Mathematisch-physische Classe 1875, II, III, IV. Leipzig, 1876; 8º. — 1876. I, II. Leipzig, 1876; 8º. — 1877. I, II. Leipzig, 1877—78; 8º. — 1878. I. Leipzig, 1879; 8º.

— — Abhandlungen des XI. Bandes Nr. 6. Dioptrische Untersuchungen, insbesondere über das Hansen'sche Objectiv von W. Scheibner. Leipzig, 1876; 4º. — Nr. 7. Das Werber'sche Gesetz bei Zugrundelegung der unitarischen Anschauungsweise, von Carl Neumann. Leipzig, 1876; 4º. — Nr. 8. Elektrodynamische Massbestimmungen, insbesondere über die Energie der Wechselwirkung von Wilhelm Weber. VII. Abhandlung. Leipzig, 1878; 4º. des XII. Bandes, Nr. 1. Elektrische Untersuchungen. XIII. Abhandlung, von W. G. Hankel. Leipzig, 1878; 4º.

Ingenieur- und Architekten-Verein, österr.: Wochenschrift. IV. Jahrgang, Nr. 43—45. Wien, 1879; 4º.

— — Zeitschrift. XXXI. Jahrgang, 10. Heft. Wien, 1879; fol.

Institut, königl. Preussisches geodätisches: Publication. Astronomisch-geodätische Arbeiten im J. 1878. Berlin, 1878; 4⁰.

Istituto Veneto di scienze, lettere ed arti: Atti. Tomo terzo, serie quinta. Dispensa 8ª—10ª. Venezia 1876—77; 8⁰. — Tomo quarto, serie quinta. Dispensa 1ª—9ª. Venezia, 1877 1878; 8⁰.

Jahrbuch über die Fortschritte der Mathematik. IX. Band. Jahrgang 1877. Heft 2. Berlin, 1879; 8⁰.

Mittheilungen aus Justus Perthe's geographischer Anstalt, von Dr. A. Petermann. XXV. Band. 1879; X. Gotha, 1879; 4⁰.

Museum of Comparative Zoölogy at Harvard College: Bulletin. Vol. V. Nrs. 8 & 9. Cambridge, 1878; 8⁰. — Cambridge, University Reporter Nr. 298. Cambridge, 1879; 4⁰.

Nature. Vol. XXI. Nr. 523. London, 1879; 4⁰.

„Revue politique et littéraire“ et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger.“ IXᵉ Année, 2ᵉ Série. Nr. 19. Paris, 1879; 4⁰.

Smithsonian Institution: Annual Report for the year 1877. Washington, 1878; 8⁰.

— Institution: Miscellaneous Collections. Vol. XIII, XIV & XV. Washington, 1878; 8⁰.

Società, J. R. agraria di Gorizia: Atti e Memorie. Anno XVIII. Nuova Serie. Nrs. 6—10. Gorizia, 1879; 8⁰.

Société géologique de France: Bulletin. 3ᵉ série, tome VI. 1878. Nr. 7. Paris, 1877 à 1878; 8⁰.

Society, the Zoological of London: Proceedings of the year 1878. Part 4. London; 8⁰.

— Transaction. Vol. X. Parts 10 & 11. London, 1879; 4⁰.

United States: Geological Survey of the territories. Birds of the Colorado Valley. Misc. Publi. XI. Washington, 1878; 8⁰.

— — geological and geographical Survey of the territories. Tenth annuul Report. Washington, 1878; 8⁰. — Bulletin. Vol. IV. Number 4. Washington, 1878; 8⁰.

— — Coast Survey during the years 1874 & 1875. Washington, 1877—78; 4⁰.

— — Report of the Commissioner of Agriculture for the year 1877. Washington, 1878; 8⁰.

United States: Researches on the motion of the Moon by Simon Newcomb. Washington, 1878; 4°.

Verein für Geschichte der Deutschen in Böhmen: Goethe als Naturforscher in Böhmen; von D. Gustav C. Laube. Prag, 1879; 8°.

— für vaterländische Naturkunde in Württemberg: Jahreshefte. XXXV. Jahrgang. Stuttgart, 1879; 8°.

Wiener Medizin. Wochenschrift. XXIX. Jahrgang, Nr. 45. Wien, 1879; 4°.

Über die Wirksamkeit der Sicherheitsventile bei Dampfkesseln.

Von dem w. M. Hofrath Adam Freiherrn **v. Burg.**

(Mit 6 Holzschnitten.)

1. Schon im Jahre 1862 hatte ich die Ehre der hohen Classe eine Abhandlung über diesen, sowohl in wissenschaftlicher als praktischer Beziehung höchst interessanten und wichtigen Gegenstand vorzulegen, welche auch in den Schriften der Akademie veröffentlicht wurde.[1]

Auch damals schon sprach ich die Ansicht aus, dass die von den Regierungen aller Länder erlassenen Vorschriften über die Grösse der Sicherheitsventile bei Dampfkesseln auf unrichtigen Voraussetzungen beruhen und keineswegs die vermeinte Sicherheit gewähren. Diese meine Ansicht wurde seither von allen Fachmännern als richtig anerkannt und durch eine Unzahl von Beobachtungen und Experimenten bestätigt.[2]

---

[1] Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe der kais. Akademie der Wissenschaften, Bd. XLV, Abth. II, Seite 285 f. f.

[2] Die Zahl der Versuche, welche ich zu diesem Behufe theils selbst bei Dampfkesseln durchgeführt, theils nach einer von mir gegebenen Instruction in den Eisenbahnwerkstätten der österr. Süd- und der Kaschau-Oderberger Bahn, beziehungsweise von dem Inspector des Maschinenwesens, Herrn Ed. Göllsdorf und meinem ehemaligen Schüler, dem Inspector, Herrn Al. Scharff an Locomotivkesseln mit vielem Zeitaufwande und grosser Genauigkeit vorgenommen und ausgeführt wurden, beläuft sich auf nicht weniger als auf 859.

Ich fühle mich bei dieser Gelegenheit angenehm verpflichtet, nicht nur den beiden genannten Herren und überhaupt Allen, die bei diesen Versuchen mitgewirkt haben, sondern besonders auch den betreffenden verehrlichen Directionen, welche auf die bereitwilligste Weise die hiezu nöthigen Mitteln angewiesen haben, im Namen der Wissenschaft und der öffentlichen Sicherheit den besten Dank auszusprechen.

Bei Berechnung der Ventildurchmesser nach diesen vorgeschriebenen Formeln geht man nämlich immer von der falschen Voraussetzung aus, dass man es dabei mit nicht überdeckten, sondern freien Ausströmungsöffnungen zu thun habe; oder, da dies nicht der Fall ist, das Ventil sich, wie es die Theorie verlangt, um den vierten Theil des berechneten Durchmessers der kreisförmigen Ventilöffnung heben werde, also die entstehende ringförmige Ausflussöffnung ebenso gross, wie die kreisförmige sei. Findet man nämlich, dass der nach diesen behördlichen Vorschriften für einen der Grösse nach gegebenen Dampfkessel und der Höhe der Spannung des Dampfes, welcher in demselben erzeugt werden soll, eine kreisförmige Ventilöffnung von z. B. 80 Mm. erforderlich ist, um allen Dampf, welcher selbst beim heftigsten Feuer, in dem Kessel erzeugt werden kann, auch gleichzeitig aus dieser Ventilöffnung entweichen zu lassen und dadurch jeder Überspannung und Gefährdung des Kessels vorzubeugen, so müsste nach der dieser Theorie zu Grunde liegenden stillschweigenden Voraussetzung das Ventil durch den ausströmenden Dampf wenigstens um 20 Mm. gehoben werden, eine Voraussetzung jedoch, die um so unrichtiger ist, als sich nach allen Versuchen und Beobachtungen die Ventile selbst bei den heftigsten Dampfausströmungen in der Regel nur um $^1/_2$ bis 1, und in ganz besonderen ausnahmsweisen Fällen, momentan um 2 bis 3 Mm. heben.

Nähme man daher in diesem Falle für das Ventil selbst eine Hubhöhe von 4 Mm. an, so würde die ringförmige Ausströmungsöffnung doch nur den fünften Theil der erforderlichen betragen, folglich auch im Kessel fünfmal mehr Dampf erzeugt werden, als durch diese Ventilöffnung gleichzeitig ausströmen kann. Die Dampfspannung müsste daher, wenn der Dampf sonst keinen Abfluss hätte, so lange zunehmen, bis die Ausströmungsgeschwindigkeit desselben nahe auf das Fünffache gestiegen wäre.

Mag nun der Grund dieser geringen Hubhöhe der Ventile in dem sogenannten negativen Druck, wie dieser unter Umständen beim Ausströmen von Luft- und Gasarten vorkömmt, oder darin liegen, dass überhaupt der aërodynamische Druck kleiner als der aërostatische ist, immerhin muss man bei Bestimmung des Ventildurchmessers diesem nicht wegzuleugnenden Umstande Rechnung tragen.

2. Die Fortschritte, welche seit Veröffentlichung meiner oben angezogenen Abhandlung in der mechanischen Wärmetheorie, und namentlich in der Anwendung derselben auf den Wasserdampf gemacht wurden, veranlassten mich, diesen nicht nur in praktischer, sondern besonders auch in rein wissenschaftlicher Beziehung wichtigen Gegenstand neuerdings aufzunehmen, und in der vorliegenden Abhandlung zu einem, wie ich glaube, befriedigenden Abschlusse zu bringen.

Bei dieser mühevollen und langwierigen Arbeit leisteten mir die von Prof. Zeuner nach der mechanischen Wärmetheorie entwickelten Formeln und die mit einem nicht genug anzuerkennenden Fleisse berechneten Tabellen über die Eigenschaften des Wasserdampfes, welche in dem, in zweiter Auflage im Jahre 1877 veröffentlichten ausgezeichneten Werke: „Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie" enthalten sind, die vorzüglichsten Dienste.

3. Zur richtigen Behandlung der vorliegenden Frage muss man vor Allem die Geschwindigkeit kennen, mit welcher der Wasserdampf bei verschiedenen Spannungen aus Gefässmündungen in die freie Atmosphäre ausströmt. So viel mir bekannt, war Zeuner der Erste, welcher in seiner, im Jahre 1863 veröffentlichten Schrift: „Das Locomotiv-Blasrohr" richtige, auf die mechanische Wärmetheorie gegründete Formeln für diese Ausflussgeschwindigkeit ableitete und diese dann noch weiter in den vorhin genannten „Grundzügen" vervollständigte.

Da übrigens diese etwas complicirten Formeln, welche ohne Zuhilfenahme seiner vorausberechneten, in eigenen Tabellen zusammengestellten Zahlenwerthen nicht leicht zu benützen sind, so suchte ich zunächst für die Ausflussgeschwindigkeit des Dampfes (wofür hier ein für alle Mal nur Wasserdampf verstanden sein soll) eine einfache Näherungsformel zu entwickeln, welche innerhalb jener Dampfspannungen, die in der Praxis vorkommen, eine vollkommen hinreichende Genauigkeit besitzt und Resultate gibt, welche von den Zeuner'schen, die ich für unbedingt richtig halte, so wenig abweichen, dass man die Differenzen ohne weiters vernachlässigen kann.

Bei dieser Entwickelung benütze ich wieder, wie in meinen betreffenden Lehrbüchern, die Bernouill'sche Hypothese des

„Parallelismus der Schichten" und gelange dadurch zu einem Ausdrucke, der mit jenem übereinstimmt, welchen der Ingenieur der technischen Schule in Helsingfors, Herr Rudolph Kolster für die Ausflussgeschwindigkeit des Dampfes bereits im Jahre 1867 aufgestellt hat.

Bei dieser Entwicklung nehme ich jedoch, wie es allerdings in richtiger Anwendung der Gesetze der mechanischen Wärmetheorie geschehen sollte und wie dies, meines Wissens, zuerst Prof. Grashof auch gethan, auf den Umstand keine Rücksicht, dass sich bei der Ausdehnung des Dampfes, während derselbe vom Generator zur Ausflussöffnung, in welcher ein geringerer Druck stattfindet, hinströmt, ein, wenn auch nur sehr geringer Theil desselben condensirt, mithin der ausströmende wässerige Dampf ein specifisches Volumen besitzt, welches von jenem des vollkommen trockenen Dampfes in etwas verschieden ist und dadurch auch die Arbeit, welche der ausströmende Dampf bei Überwindung des äusseren Druckes eine, wenn auch nur sehr geringe, Änderung erleidet.

Bei Berücksichtigung dieses Umstandes erhält man nämlich, wie Grashof selbst bemerkt, für die theoretisehe Ausflussgeschwindigkeit keine allgemein brauchbaren Formeln, wie ich doch solche für meine Untersuchungen bedarf; da ausserdem die Ausserachtlassung dieses Umstandes auf diese Untersuchungen so gut wie keinen Einfluss hat, so kann ich für den vorliegenden Zweck den erwähnten Umstand ohne weiters ausser Acht lassen.

4. Bekanntlich gibt die sogenannte adiabatische Curve oder Function, wenigstens sehr nahe, das Gesetz an, nach welchem sich der Druck einer Mischung von Dampf und jener Flüssigkeit, woraus derselbe entstanden ist, mit dem Volumen ändert, wenn sich diese Mischung expandirt oder verdichtet, und dabei Wärme weder zugeführt noch entzogen wird.

Nach Zeuner kann man die adiabatische Function des Wasserdampfes innerhalb der bei Dampfmaschinen vorkommenden Grenzen genau genug durch die Relation

$$Pv^{\mu} = P_1 v_1^{\mu} \qquad (1)$$

ausdrücken, wenn v und v_1 die den Dampfspannungen P und P_1 entsprechenden Volumina von 1 Kgrm. Dampf, welcher eben in

der Ausdehnung begriffen ist, so wie μ einen constanten Exponenten bezeichnet, für welchen

$$\mu = 1\cdot03 + 0\cdot100x \qquad (2)$$

gesetzt werden kann, wenn x angibt, der wievielte Theil der gesammten Mischung aus gesättigtem, wasserfreiem Dampf besteht. Für den gewöhnlichen Fall also, in welchem bei Beginn der Expansion nur wasserfreier gesättigter Dampf vorhanden, folglich $x = 1$ ist, hat man sofort

$$\mu = 1\cdot135 \qquad (3)$$

zu setzen.

Wird die Dichte des Dampfes (Gewicht der Volumeneinheit) mit γ und das entsprechende sogenannte specifische Volumen (Volumen der Gewichtseinheit) mit v bezeichnet, so nimmt die obige Relation (1), wegen $\gamma v = \gamma_1 v_1 = 1$, auch die Form an:

$$\frac{\gamma_1}{\gamma} = \left(\frac{P_1}{P}\right)^{\frac{1}{\mu}} \qquad (4)$$

Dabei gibt Zeuner für die Dichtigkeit des gesättigten Wasserdampfes den einfachen Näherungswerth:

$$\gamma = 0\cdot6061\, A^{0.9393}, \qquad (5)$$

in welchem A die Anzahl der Atmosphären der Spannung des Dampfes bezeichnet.

Wird diese Spannung durch P Kilogramme Druck auf 1 Quadratmeter, sowie durch p der Druck Einer Atmosphäre auf diese Fläche in Kilogrammen ausgedrückt, so kann diese Relation (5) auch unter der Form

$$\gamma = 0\cdot6061 \left(\frac{P}{p}\right)^{0\cdot9393} \qquad (6)$$

dargestellt und dabei für p der mittlere Werth

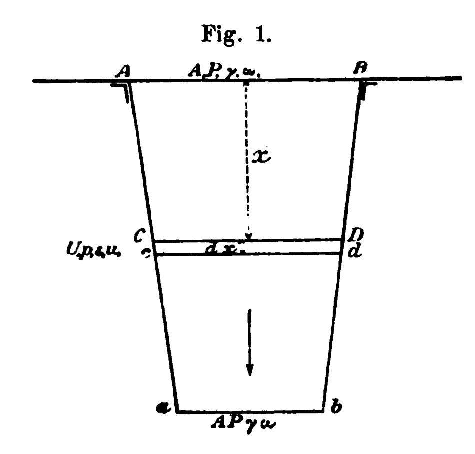
10334

gesetzt werden.

Alles dieses vorausgesetzt, lässt sich nun die Ausflussgeschwindigkeit des Wasserdampfes in folgender Weise ableiten.

5. Es bezeichne in irgend einem Generator, Fig. 1, in welchem Wasserdampf von einer bestimmten, constanten Spannung erzeugt wird, AB den Durchschnitt der Trennungs- oder Berührungsfläche zwischen Wasser und Dampf, und es ströme der erzeugte Dampf gleichzeitig durch die Öffnung ab in einen Raum, in welchem der Druck geringer als in der Ausflussöffnung ist.

Fig. 1.



Es sollen nun die Grösse der Fläche AB, von wo die Expansion des Dampfes, sowie die Bewegung der hypothetisch angenommenen mit AB parallelen Dampfschichten von der Ruhe aus gegen den Ausfluss ab beginnt, mit A_1, die in AB stattfindende Dampfspannung, d. i. dessen Druck auf die Flächeneinheit mit P_1 und die diesem Druck entsprechende Dichtigkeit des Dampfes mit γ_1, ferner dieselben Grössen, insoferne sie sich auf die Schichte ab der Ausflussöffnung beziehen, respective durch $A\ P\gamma$, sowie endlich die Ausflussgeschwindigkeit des Dampfes mit w bezeichnet werden.

Ist nun $P < P_1$, so nehmen die Dampfspannungen in den von AB bis ab auf einander folgenden Querschnitten des Gefässes oder Generators, in welchem weder plötzliche Verengungen, noch Erweiterungen vorhanden sein sollen, nach einem gewissen Gesetze continuirlich ab, oder mit anderen Worten, der Werth von P_1 geht während des Hinströmens des Dampfes gegen die Ausflussmündung in den kleineren Werth P nach einem bestimmten Gesetze über, so zwar, dass wenn man, sobald der Beharrungszustand eingetreten, die von AB um x abstehende Querschnittsfläche CD mit U, die hier stattfindende Dampfspannung mit p, die Dichtigkeit des Dampfes mit Σ und die Geschwindigkeit dieser Schichte mit u bezeichnet, sofort die unmittelbar darauf folgende unendlich nahe liegende Schichte cd die kleinere Spannung $p - dp$ besitzt.

Nun verrichtet aber die Dampfschichte *CD* mit ihrem Drucke *Up*, bei dem Fortschreiten um *dx*, oder durch die Zeit und Geschwindigkeit ausgedrückt, um *udt*, bei ihrer Ausdehnung, eine unendlich kleine Arbeit, welche sofort in der Überwindung des von Schichte zu Schichte continuirlich abnehmenden Gegendruckes besteht.

Zur Bestimmung der dabei auftretenden bewegenden Kraft hat man für den Druck auf die Schichte *CD*, deren Volumen *Udx* und Masse

$$dm = \frac{\Sigma}{g} Udx$$

ist, wobei g die Beschleunigung der Schwere (Acceleration des freien Falles) bezeichnet, den Werth *Up*, so wie für den Gegendruck jenen $U(p-dp)$, folglich bleibt als Überschuss oder als die bewegende Kraft sofort *Udp*.

Da diese aber auch allgemein durch $\frac{du}{dt} dm$ ausgedrückt wird, so hat man:

$$\frac{du}{dt} dm = Udp,$$

oder wenn man für *dm* den vorigen Werth einsetzt und zugleich (da die unendlich kleine Dicke der Schichte *CD* insoweit willkürlich ist, dass man diese auch dem unendlich kleinen Weg *dx* gleichsetzen kann, welchen erstere in der Zeit *dt* zurücklegt) $dx = udt$ setzt, so erhält man nach gehöriger Abkürzung die Gleichung:

$$\mu du = \frac{g}{\Sigma} dp,$$

da wir ferner annehmen, dass dem Dampfe, während seiner Ausdehnung, weder Wärme zugeführt noch entzogen werde, so folgt er dabei dem adiabatischen Gesetze, aus welchem die obige Relation (4) abgeleitet wurde. Setzt man daher in der vorigen Gleichung für Σ den aus der genannten Relation (4) folgenden Werth, d. i.

$$\Sigma = \gamma_1 \left(\frac{p}{P_1}\right)^{\frac{1}{\mu}},$$

so erhält man, wenn noch berücksichtigt wird, dass p abnimmt, wenn u zunimmt, folglich *dp* und *du* entgegengesetzte Zeichen

erhalten müssen, die Gleichung:

$$\mu du = -\frac{g}{\gamma_1} P_1^{\frac{1}{\mu}} \frac{dp}{p^{\frac{1}{\mu}}} \ldots (m)$$

Wird dieser Gleichung mit Rücksicht, dass für $u = 0$ und $u = w$ der Druck p beziehungsweise in P_1 und P übergeht, in ihrem ersten Theile innerhalb der Grenzen von $u = 0$ und $u = w$, sowie im zweiten Theile zwischen den Grenzen von $p = P_1$ bis P integrirt, so erhält man, wenn man Kürze halber

$$\frac{\mu - 1}{\mu} = \alpha$$

setzt, sofort für die theoretische Ausflussgeschwindigkeit des Wasserdampfes die Gleichung:

$$w = \sqrt{\frac{2gP_1}{\gamma_1} \frac{1}{\alpha} \left[1 - \left(\frac{P}{P_1}\right)\right]} \ldots 1$$

in welcher $\alpha = \frac{\mu - 1}{\mu}$, dabei für gesättigten wasserfreien Dampf (Relation 3) $\mu = 1{\cdot}135$, sowie, wenn der Dampf in die freie Atmosphäre ausströmt, für Metermass

$$P = 10334 \text{ und } g = 9{\cdot}81$$

zu setzen ist.

6. Ist G das Gewicht des im Beharrungszustand durch jeden Querschnitt, also auch durch die Ausflussöffnung des Gefässes per Secunde strömenden Dampfes, so hat man als Bedingung der Continuität die Gleichung

$$G = \Sigma u U = \gamma_1 w_1 A_1 = \gamma w A \qquad (7)$$

und daraus

$$w_1 = \frac{\gamma}{\gamma_1} \frac{A}{A_1} w.$$

Anmerkung. Will man die Sache von einem mehr allgemeinen Gesichtspunkte auffassen, so kann man annehmen, dass die Dampfschichte AB in dem Momente der Erzeugung auch schon eine Bewegung annehme und die Geschwindigkeit w_1 besitze. In diesem Falle muss man die obige Differentialgleichung (m) im ersten Theile von $u = w_1$ bis $\mu = w$ integriren, wodurch man statt der Gleichung I die folgende

$$w^2 - w_1^2 = \frac{2gP_1}{\gamma_1} \frac{1}{\alpha} \left[1 - \left(\frac{P}{P_1}\right)^{\alpha}\right]$$

oder, wenn man für w_1 den vorigen Werth aus (7) einsetzt, die ganz allgemeine Gleichung

$$\left[1-\left(\frac{\gamma}{\gamma_1}\frac{A}{A_1}\right)^2\right]w^2 = \frac{2gP_1}{\gamma_1}\frac{1}{\alpha}\left[1-\left(\frac{P}{P_1}\right)^2\right] \quad \ldots \text{II}$$

erhält, welche sofort in die vorige Gleichung übergeht, wenn A_1 gegen A unendlich gross, also

$$\frac{\gamma}{\gamma_1}\frac{A}{A_1} = 0$$

wird.

Für die in der Praxis vorkommenden Fälle, in welchen Dämpfe von 2 bis 10 Atmosphären Spannung benützt werden, nehmen die Werthe des Bruches $\frac{\gamma}{\gamma_1}$ von $\frac{5}{10}$ bis $\frac{1}{10}$, und jene des Quotienten $\frac{A}{A_1}$ von den kleineren zu den grösseren Dampfkesseln übergehend, von circa $\frac{1}{600}$ bis $\frac{1}{3000}$ ab, so dass man, wenn zugleich naturgemäss die niederen Dampfspannungen mit den kleineren und höheren Spannungen mit den grösseren Generatoren zusammenfallender Bruch $\left(\frac{\gamma}{\gamma_1}\frac{A}{A_1}\right)^2$ die Grenzwerthe $\left(\frac{1}{1200}\right)^2$ und $\left(\frac{1}{30000}\right)^2$ annimmt, welche schon so klein sind, dass diese ohne Fehler gegen die Einheit vernachlässigt werden können, und dadurch diese letztere Gleichung II in ihrer Anwendung, auch nach dieser Hypothese. in die vorige Gleichung I übergeht.

Man kann daher auch bei Zulassung dieser letzten Hypothese zur Bestimmung der theoretischen Geschwindigkeit des bei Dampfkesseln ausströmenden Dampfes die obige einfache Formel I ohne Fehler anwenden.[1]

---

[1] Für den besonderen Fall von $A_1 = A$ geht der genannte Bruch $\frac{\gamma}{\gamma_1}\frac{A}{A_1}$ in $\frac{\gamma}{\gamma_1}$ über und da für die gewöhnlich vorkommenden Fälle $\left(\frac{\gamma}{\gamma_1}\right)^2$ die Werthe von $\frac{1}{4}$ bis herab zu $\frac{1}{100}$ annimmt, so müsste man, um für diese die richtige Ausflussgeschwindigkeit zu erhalten, die aus der Formel I gefundenen Werthe, beziehungsweise mit 1·155 und 1·005 multipliciren.

Was nun aber die nach dieser Formel I berechneten Werthe von w selbst betrifft, so stimmen diese mit jenen, nach den Zeuner'schen Relationen berechneten, so gut als es nur immer nothwendig und wünschenswerth ist, überein; so erhält man z. B. für die Dampfspannungen von 2, 5 und 10 Atmosphären, für die Ausströmungsgeschwindigkeit nach der Gleichung I beziehungsweise:

$$w = 481{\cdot}63,\ 734{\cdot}83 \text{ und } 880{\cdot}26 \text{ Meter,}$$

7. Für den veränderlichen Querschnitt U (CD in Fig. 1), für welchen in der obigen Gleichung I p und u für P und w zu setzen ist, erhält man in gleicher Weise

$$u = \sqrt{\frac{2gP_1}{\gamma_1}\frac{1}{\alpha}\left[1-\left(\frac{p}{P_1}\right)^{\alpha}\right]}. \tag{8}$$

Setzt man ferner in die aus der Continuitätsgleichung (7) folgenden Gleichung

$$\Sigma u U = \gamma w A$$

für u und w die aus den Relationen (8) und I folgenden Werthe und zugleich aus der Gleichung (4) den für $\frac{\gamma}{\Sigma}$ folgenden Werth $\left(\frac{P}{p}\right)^{\frac{1}{\mu}}$, so erhält man nach allen Reductionen die Gleichung:

$$\left(\frac{U}{A}\right)^2 = \left(\frac{P}{p}\right)^{\frac{2}{\mu}}\left[\frac{1-\left(\frac{P}{P_1}\right)^{\alpha}}{1-\left(\frac{p}{P_1}\right)}\right], \tag{9}$$

aus welcher sich die in den verschiedenen Querschnitten U stattfindende Dampfspannung p ergibt.

Endlich folgt auch noch aus der Gleichung (8) die Relation

$$p = P_1\left(1-\frac{\alpha\gamma_1}{P_1}\frac{u^2}{2g}\right)^{\frac{1}{\alpha}} \tag{10}$$

aus welcher sich nicht nur diese Dampfspannung p für den betreffenden Querschnitt bestimmen, sondern auch deutlich erkennen lässt, wie mit der Zunahme der gegen die Ausfluss-

---

während nach Zeuner diese Geschwindigkeiten sind:

481·71, 734·32 und 878·74 Meter.

Was diesen letzteren Werth betrifft, so scheint es, als ob man überhaupt für die höheren Dampfspannungen den Werth von μ in etwas vergrössern müsste. Setzt man z. B. $\mu = 1·39$ statt der oben angegebenen Zahl von 1·135, so erhält man für die Dampfspannung von 10 Atmosphären nach dieser Formel I den Werth von 878·76 Meter, welcher mit jenem von Zeuner angegebenen vollkommen übereinstimmt.

Ich will hier noch bemerken, dass die älteren Formeln die Ausflussgeschwindigkeit des Wasserdampfes viel zu gross angeben. So geben diese z. B. für Dämpfe von 2 Atmosphären Spannung eine Geschwindigkeit von 504 bis 507 (statt 482), für Dämpfe von 10 Atmosphären Werthe bis 980 (statt 880) Meter u. s. w.

öffnung hinströmenden Dampfschichten, der Druck oder die Spannung in denselben continuirlich abnimmt.

Für $u = 0$ und $u = w$ geht in dieser Gleichung, wie es sein soll, p beziehungsweise in P_1 und P über.

8. Um nun der Ursache, warum sich die Ventile beim Ausströmen des Dampfes nicht nach Bedürfniss, sondern wie alle Erfahrungen und Versuche nachweisen, nur sehr wenig, und zwar gewöhnlich um so weniger heben, je grösser die Ausflussgeschwindigkeit ist, durch den Calcul näher zu kommen, will ich mir die hier wohl zulässige Annahme gestatten, dass die Zunahme der Geschwindigkeit, mit welcher die Flüssigkeitstheilchen oder hypothetisch angenommenen Dampfschichten von der Ruhe aus gegen die Ausflussöffnung hinströmen, d. i. von 0 bis w, nach dem Gesetze der gleichförmig beschleunigten Bewegung stattfinde.

Wird dies angenommen und die dabei eintretende constante Beschleunigung durch G bezeichnet, so ist für die Schichte CD (Fig. 1), nachdem sie von der Ruhe aus den Weg x zurückgelegt hat, $x = \frac{1}{2} Gt^2$ oder da ihre Geschwindigkeit in diesem Momente $u = Gt$ ist, auch

$$x = \frac{u^2}{2G}. \qquad (a)$$

Ist h der Abstand der Ausflussöffnung ab von der noch unbeweglichen Grenzschichte AB, so geht u für $x = h$ in w über und man hat aus (a)

$$G = \frac{w^2}{2h}.$$

oder, wenn man für w^2 den Werth aus der Gleichung I (Nr. 5) substituirt, auch

$$G = \frac{gP_1}{\alpha\gamma_1 h}\left[1 - \left(\frac{P}{P_1}\right)^\alpha\right]. \qquad (b)$$

Setzt man nun in der obigen Gleichung (10) für u^2 den aus der vorigen Relation (a) folgenden Werth $u^2 = 2Gx$, sowie auch noch für G den Werth aus der vorigen Relation (b), so erhält man nach einer einfachen Reduction den Ausdruck:

$$p = P_1\left[1 - \frac{x}{h}\left(1 - \frac{P}{P_1}\right)^\alpha\right]^{\frac{1}{\alpha}}$$

oder, wenn man zur Vereinfachung desselben

$$h = 1, \quad \frac{1}{\alpha} = n \text{ und } 1 - \left(\frac{P}{P_1}\right)^{\alpha} = A$$

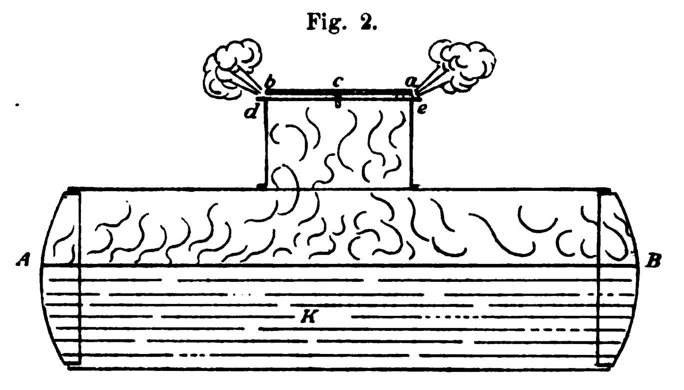
setzt, auch

$$p = P_1(1 - Ax)^n \qquad (11)*$$

aus welchem sich nun leicht der Dampfdruck in den einzelnen, um x von AB abstehenden Schichten bei ihrer Bewegung und während des Beharrungszustandes bestimmen lässt. Dass in diesem Ausdrucke für $x = 0$ und $x = 1$, p beziehungsweise in P_1 und P übergeht, ist nur folgerichtig.

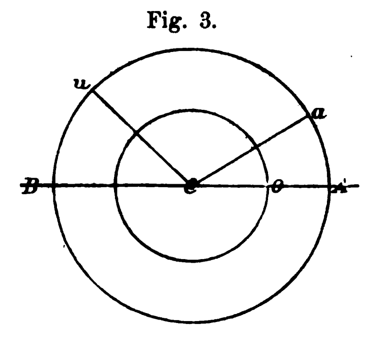
9. Angenommen nun, dass der Dampf im Generator K (Fig. 2) bereits die verlangte Spannung, z. B. von 2 Atmosphären erlangt

Fig. 2.



und sich das dieser Spannung entsprechend belastete Ventil ab gehoben habe, so wird in diesem Momente die, wenn auch noch so dünne Dampfschichte $abcd$, welche noch diese Spannung von 2 Atmosphären besitzt, in die freie Atmosphäre auszuströmen beginnen, und zwar in radialen Richtungen Ca, Cu ... (Fig. 3).

Fig. 3.



* Dabei ist mit dem oben angegebenen Werthe von $\mu = 1{\cdot}135$ (wegen $\alpha = \frac{\mu - 1}{\mu}$) sofort:

$\alpha = 0{\cdot}118943$, $\frac{1}{\alpha} = 8{\cdot}4074$, $\log \alpha = 0{\cdot}0753389 - 1$ und $\log \frac{1}{\alpha} = 0{\cdot}9246617$.

Wird ferner angenommen, dass alle diese Dampfstrahlen ihren Ruhepunkt im Centrum C haben und von da aus ihre Bewegung gegen die Peripherie beginnen, so werden alle Flüssigkeitstheilchen in der Entfernung x von C, d. i. alle in der Peripherie des Kreises vom Halbmesser $CO = x$ liegenden, die gleiche Geschwindigkeit u, folglich auch den gleichen Druck p gegen die Ventilfläche AB ausüben.

Ist nun $CA = r$ der Halbmesser der kreisförmigen Ventilöffnung hier also $r = h = 1$, theilt diesen in m gleiche Theile und setzt in den vorigen Ausdruck (11) nach und nach $x = \frac{1}{m} r, \frac{2}{m} r \ldots \frac{m}{m} r$, d. i. $\frac{1}{m}, \frac{2}{m} \ldots 1$, so erhält man die auf einander folgenden, continuirlich abnehmenden Werthe für p in den von C gegen die Peripherie hin liegenden Kreisringen. Das arithmetische Mittel aus allen diesen Werthen würde zugleich den genäherten Werth des Gesammtdampfdruckes auf die Ventilfläche, und zwar um so genauer angeben, je grösser man m annimmt.

So würde man z. B. für $m = 20$ und einer Dampfspannung von $P_1 = 2$ Atmosphären, zuerst $A = 1 - \left(\frac{1}{2}\right)^{\cdot 118948}$ und damit für p die auf einander folgenden Werthe von

$$2\left(1 - \frac{1}{20} A\right)^{8 \cdot 4704}, \; 2\left(1 - \frac{2}{20} A\right)^{8 \cdot 4704} \ldots 2(1 - A)^{8 \cdot 4704}$$

erhalten. Mit Hilfe von 7stelligen Logarithmen, erhält man die Zahlenwerthe auf 7 Decimalstellen; ich werde jedoch davon, als für diesen Zweck mehr als genügend, nur 4 Stellen angeben.

Man findet sonach für diese Werthe von p die Zahlen:

1·9344	1·3758
1·8708	1·3286
1·8090	1·2830
1·7490	1·2386
1·6908	1·1956
1·6342	1·1540
1·5794	1·1136
1·5260	1·0746
1·4744	1·0368
1·4244	1·0000

Mittelwerth . . 1·4247

Ebenso findet man für die Dampfspannung von $P_1 = 3$ Atmosphären, für p die folgenden Werthe:

2·8491	1·6689
2·7048	1·5789
2·5668	1·4934
2·4354	1·4100
2·3400	1·3344
2·1900	1·2624
2·0754	1·1931
1·9665	1·1256
1·8624	1·0623
1·7634	1·0020

Mittelwerth . . . . 1·7942

Für die Dampfspannung von $P_1 = 10$ Atmosphären erhält man die Zahlen:

9·036	3·049
8·156	2·713
7·351	2·410
6·618	2·137
5·950	1·892
5·342	1·671
4·789	1·474
4·287	1·298
3·833	1·140
3·421	1·000

Mittelwerth . . . . 3·878

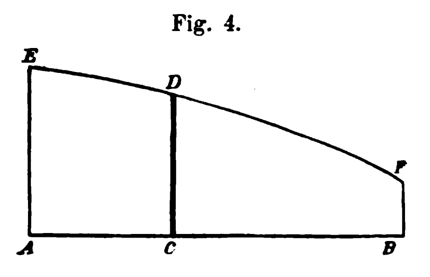
Der Vergleichung wegen gebe ich auch noch die Zahlen für p, welche der Dampfspannung von $P_1 = 10^1/_4$ Atmosphären entsprechen. Diese sind:

9·2536	3·0939
8·3435	2·7440
7·5133	2·4344
6·7567	2·1559
6·7680	1·9059
5·4420	1·6818
4·8736	1·4960
4·3587	1·3021
3·8913	1·1423
3·4691	1·0000

Mittelzahl .....3·9463

10. Um jedoch den mittleren Dampfdruck auf die Flächeneinheit des Ventils genau zu ermitteln, so sei *EDF* in Fig. 4, die durch die obige Gleichung (11) repräsentirte Curve, in welcher die der Abscisse $AC = x$ entsprechende senkrechte Ordinate $CD = y$ den Dampfdruck p auf die Flächeneinheit in der Entfernung x vom Mittelpunkt des Ventils auf dasselbe ausdrücken soll.

Fig. 4.



Sind in dieser Curve *AE* und *BF* die Ordinaten, welche den Dampfdruck P_1 und P darstellen, so kann der Gesammtdruck auf die Flächeneinheit des Ventils durch die von diesen beiden Ordinaten, der entsprechenden Abscisse *AB* und der Curve *EDF* begrenzte ebene Fläche dargestellt werden.

Wird diese Fläche mit F bezeichnet und der Ventilhalbmesser gleich 1 gesetzt, so ist

$$F = \int_0^1 y dx = \int_0^1 P_1 (1 - Ax)^n dx = P_1 \left[\frac{1-(1-A)^{n+1}}{(n+1)A} \right]$$

und da, wenn der mittlere Druck auf die Flächeneinheit des Ventils mit P' bezeichnet wird, auch $F = P'r = P'\,1$ ist, so erhält man für den gesuchten mittleren Dampfdruck auf die Flächen-

einheit des Ventils, sofort:

$$P' = P_1\left[\frac{1-(1-A)^{n+1}}{(n+1)A}\right] \qquad (12)$$

in welchem Ausdrucke $n = 8{\cdot}4074$ und $A = 1-\left(\frac{P}{P_1}\right)^{\cdot 118948}$ ist.

Man erhält nach dieser Formel für die Dampfspannungen im Generator von $P_1 = 2$, 3 und 10 Atmosphären, wegen $P = 1$, den mittleren Druck auf die Flächeneinheit des Ventils, beziehungsweise mit

1·4495, 1·8419 und 4·0996 Atmosphären,

während die vorhin gefundenen Näherungswerthe 1·4247, 1·7942, 3·878, wie vorauszusehen war, etwas zu klein sind.

Da nun aber das Ventil in diesen drei Fällen per Flächeneinheit mit 2, 3, 10 Atmosphären belastet wird, so könnte dasselbe mit diesem geringeren Dampfdrucke von beziehungsweise 72·5, 61·4 und 41 Proc. nicht geöffnet bleiben, sondern es müsste die Dampfspannung in diesen drei Fällen, wenn beispielsweise die Ventilöffnung 100 Mm. Durchmesser hätte, beziehungsweise nahe um 0·55, 1·16 und 4·1 Atmosphären steigen oder das Ventil müsste kaum geöffnet, wodurch die Bewegung der Dampfstrahlen hervorgerufen wird, sich augenblicklich wieder schliessen, um im nächst, folgenden Momente, und zwar wieder nur momentan, gehoben zu werden, d. h. das Ventil müsste, während der Dampf ausströmt, eine vibrirende oder zitternde Bewegung annehmen.

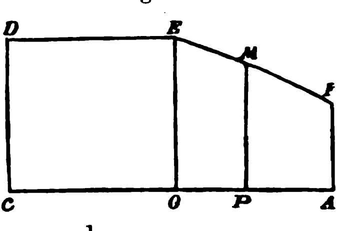
Um mich nun, falls eine solche Oscillation in der That stattfände, davon durch Versuche zu überzeugen, wurde auf meine Veranlassung in der Werkstätte der Kaschau-Oderberger Eisenbahn nach Angabe des erwähnten Oberinspectors Al. Scharff ein Fühlhebelapparat construirt, mittelst welchem man sowohl die Hubhöhe, als auch die geringste Vibration des Ventils in 100facher Grösse beobachten konnte.

Da nun aber die diesfälligen Versuche auch nicht die geringste Spur einer solchen Vibration erkennen liessen, so muss man wohl annehmen, dass, wenn die vorhin angegebene Erhöhung der Dampfspannung nicht eintritt, die erwähnten Dampfstrahlen,

welche während ihrer Bewegung gegen die ringförmige Ausströmungsöffnung hin, den geringeren aërodynamischen Druck auf das Ventil ausüben, sich nicht schon vom Mittelpunkt desselben, sondern erst von der Peripherie eines Kreises vom Halbmesser $\rho < r$ aus zu bewegen beginnen, und daher der des Dampfcylinders vom Halbmesser ρ ungeschwächt, d. h. mit dem vollen aërostatischen Drucke auf das Ventil wirkt, eine Annahme, welche auch durch meine im Eingange erwähnten Versuche bestätigt wird. Denn wie ich dabei angeführt, wurde der Druck des Dampfes während seiner Ausströmung in den Entfernungen von $^1/_4$, $^7/_{12}$ und $^8/_9$ des Ventilhalbmessers vom Mittelpunkte gegen die Peripherie hin, durch eigens angebrachte Manometer gemessen und selbst bis zu dieser grössten Entfernung von $^8/_9\, r$ vom Mittelpunkte, noch keine Abnahme des Dampfdruckes bemerkt.

11 Da sich in diesem Falle der Dampfdruck auf das Ventil aus zwei Theilen zusammensetzt, welche durch die beiden Flächen CE und OF in Fig. 5 repräsentirt werden können, so darf, wenn $CO = \rho$, $OA = r - \rho$, $OP = x$ und $PM = y$ gesetzt wird, zur Bestimmung des mittleren Druckes auf die Einheit der Fläche OF, d. i. auf das Kreisband $(r^2 - \rho^2)\pi$ ganz einfach nur das obige Integral von $x = 0$ bis $x = r - \rho$ oder wenn wieder $r = 1$ gesetzt wird, von 0 bis $1 - \rho$ genommen werden.

Fig. 5.



Man erhält sonach diesen mittleren Druck P' aus der Gleichung:

$$P'(1-\rho) = \int_0^{1-\rho} P_1 dx (1 - Ax)^{n+1}$$

und zwar ist

$$P = \frac{P_1}{1-\rho}\left[\frac{1-[1-(1-\rho)]A^{n+1}}{(n+1)A}\right]$$

oder wenn man $OA = r - \rho = 1 - \rho = \frac{r}{m} = \frac{1}{m}$ setzt, auch

$$P' = mP_1\left[\frac{1-\left(1-\frac{A}{m}\right)^{n+1}}{(n+1)A}\right]. \tag{13}$$

Nimmt man z. B. $m = 10$, so erhält man nach dieser Formel für die Dampfspannungen von $P_1 = 2$ und 10 Atmosphären, als Mitteldruck auf die Flächeneinheit des genannten Kreisbandes, beziehungsweise

1·9346 und 9·036 Atmosphären.

Hat daher das Sicherheitsventil einen mittleren Durchmesser von 100 Mm., so findet man den gesammten Dampfdruck in diesen beiden Fällen mit 161·2 und 796·7 Kgrm., während dasselbe mit Einschluss des eigenen Gewichtes mit beziehungsweise 162·3 und 811·6 Kgrm., also um 1·1 und 14·9 Kgrm. stärker belastet ist, wodurch eine Zunahme der Dampfspannung um beziehungsweise von nahe 0·02 und 0·2 Atmosphären bedingt wird.

Man findet ebenso, dass für $m = 5$ und $m = \frac{5}{2}$, wodurch $\rho = 40$ und 30 Mm. wird, für die Dampfspannung von 2 Atmosphären, diese um beziehungsweise nahe 0·05 und 0·16, dagegen bei der Dampfspannung von $P_1 = 10$ Atmosphären um 0·652 und 2·06 Atmosphären steigen müsste.

Nach diesen Rechnungen wäre daher für die Werthe von $\rho = 0, 30, 40$ und 45 Mm., die auf das Ventil stattfindende Dampfspannung um 0·55, 0·16, 0·05 und 0·02 Atmosphären geringer, als die 2 Atmosphären entsprechende Belastung des Ventils, sowie um 4·10, 2·06, 0·65 und 0·20 Atmosphären geringer als die Belastung des Ventils, welche der Dampfspannung von 10 Atmosphären entspricht, oder mit anderen Worten, es müsste die Dampfspannung von 2 Atmosphären nahezu beziehungsweise um ·55, ·16, ·05 und ·02, sowie jene von 10 Atmosphären um 4·10, 2·06, ·65 und ·20 Atmosphären zunehmen, um mit dem Drucke des richtig belasteten Ventils im Gleichgewichte zu stehen.

Nehme ich nun an, dass mit der Zunahme der Hubhöhe des Ventils eine Abnahme des Halbmessers ρ, folglich damit zugleich eine Abnahme des Dampfdruckes, bei gleichbleibendem Werth von P_1 stattfindet, so lässt sich die bisher unaufgeklärte geringe Hubhöhe der Sicherheitsventile, die noch überdies bei hohen Dampfspannungen geringer als bei niederen Spannungen sein muss, ganz gut erklären.

Ob übrigens die zur Erklärung dieser seit langem beobachteten auffallend geringen Hubhöhe der Sicherheitsventile bei

Dampfapparaten die von mir hier aufgestellte Hypothese die richtige, ja selbst nur wahrscheinlichste ist, werden weitere in dieser Richtung fortgesetzte Studien und Beobachtungen zeigen.

Ist aber in Folge der zu geringen Hubhöhe der Ventile die ringförmige Ausströmungsöffnung zu klein, um allen normalmässig erzeugten Dampf auch gleichzeitig entweichen zu lassen, so muss die durch die entsprechende Belastung des Ventils beabsichtigte Dampfspannung so lange zunehmen, bis die dadurch gesteigerte Ausflussgeschwindigkeit das Gleichgewicht zwischen der Erzeugungs- und Ausflussmenge des Dampfes hergestellt ist. Es wird nämlich dabei immer der Fall angenommen, dass aller erzeugter Dampf bloss durch Ein Sicherheitsventil ausströmen soll.

Die Frage nun, um wie viel nach Umständen diese Dampfspannung zunehmen kann, und in welcher Zeit dies geschieht, ist nicht nur vom wissenschaftlichen Standpunkte aus interessant, sondern zugleich auch für die Praxis von grosser Wichtigkeit, wesshalb ich dieselbe noch kurz erörtern will.

12. Ich habe in meiner Eingangs erwähnten Abhandlung die Versuche angeführt, welche der berühmte englische Ingenieur Fairbairn im Jahre 1853 mit einem Locomotivkessel, dessen Sicherheitsventile unthätig, d. i. festgemacht wurden, durchführte, um zu erfahren, um wie viel bei fortgesetzter regelmässiger Feuerung die Dampfspannung von Minute zu Minute zunimmt. Aus dieser Mittheilung nahm Prof. Zeuner den Anlass, auch dieses Problem, und zwar meines Wissens zum ersten Male, nach der mechanischen Wärmetheorie in rationeller Weise zu behandeln. Er stellte sich nämlich in seinen Grundzügen der mechanischen Wärmetheorie die Frage: nach welchen Gesetzen in einem Dampfkessel die Dampfspannung bei fortgesetztem normalem Heizen, mit der Zeit wächst, wenn von einem gewissen Zeitpunkte an die Dampfableitung nach jeder Seite hin, also auch durch die Sicherheitsventile unterbrochen wird?

Zeuner beantwortet diese Frage durch die Entwicklung der Gleichung:

$$T=\frac{M}{Q_0}\left[q-q_1+u_1 x_1\left(\frac{\rho}{u}-\frac{\rho_1}{u_1}\right)\right], \tag{14}$$

in welcher T die Zeit in Minuten bezeichnet, binnen welcher vom

Momente der Absperrung an, die Temperatur der Mischung im Kessel von t_1 auf t, und der Dampfdruck von p_1 auf p steigt; M ist das Gewicht der Mischung von Wasser und Dampf, wobei jenes des Dampfes durch $x_1 M$ ausgedrückt wird; ferner bezeichnet in diesem Ausdrucke Q_0 die Wärmemenge, welche in jeder Minute in den Kessel tritt, q die Flüssigkeitswärme, d. i. jene Wärmemenge, welche bis zum Eintritte der Dampfbildung dem Wasser mitgetheilt wird, ρ die (von Zeuner sogenannte) innere latente, d. i. jene Wärmemenge, welche in der Gewichtseinheit Dampf von der Temperatur t mehr als in der Gewichtseinheit Wasser von gleicher Temperatur enthalten ist, x die specifische Dampfmenge (Gewicht des Dampfes, welcher sich in 1 Kgrm. Mischung von Wasser und Dampf befindet), so wie endlich $u = s - \sigma$ die Differenz zwischen dem specifischen Volumen (Volumen der Gewichtseinheit) des Dampfes s und jenem des Wassers $\sigma = 0{\cdot}001$ (welches hier immer als constant angenommen wird); q_1 s_1 x_1 und u_1 beziehen sich stets auf den Anfangszustand von q, s, x und u.

Mit Rücksicht auf den Umstand, dass bei den üblichen Dampfkesseln das Gewicht des Dampfes gegen jenes des Wassers nur sehr gering ist, kann man mit Zeuner das mit x_1 behaftete Glied in dieser Formel auslassen und statt q die specifische Wärme c des Wassers, d. i. $q = ct$, setzen; dadurch erhält man den genäherten, einfacheren Ausdruck:

$$T = \frac{Mc}{Q_0}(t - t_1). \qquad (15)$$

13. Um diese Formeln auf einen praktischen Fall anzuwenden, benütze ich die mir gegebenen Daten eines Locomotivkessels, der im Eingange erwähnten Südbahngesellschaft.

Der betreffende Dampfkessel hat eine Gesammtheizfläche von 126 Quadratmeter und liefert bei regelmässigem Betriebe stündlich 2520 Kgrm. Dampf von 9 bis 10 Atmosphären absoluter Spannung; es entfällt daher auf die Minute eine Dampferzeugung von 42 Kgrm. (sowie auf 1 Quadratmeter Heizfläche per Stunde 20 Kgrm.) dabei enthält der Kessel im Durchschnitte 3700 Kgrm. Wasser und 6 Kgrm. Dampf, also die Mischung 3706 Kgrm. Endlich wird dabei das Speisewasser bis 20° C. vorgewärmt.

Mit diesen Angaben hat man nun in der vorigen Gleichung (14) $M = 3706$, die specifische Dampfmenge $x_1 = 0 \cdot 00162$ Kgrm. zu setzen und die Rechnung in folgender Weise durchzuführen.

Mit Beibehaltung der üblichen, zum Theile auch bereits erklärten Bezeichnung, fordert 1 Kgrm. Dampf zu seiner Erzeugung aus Wasser von 0° Temperatur die Wärmemenge

$$\lambda = q + \rho + Apu,$$

wobei Apu jene Wärmemenge bezeichnet, welche bei der unter constantem Drucke stattfindenden Dampferzeugung für das Thermometer oder Gefühl verloren geht und in Arbeit umgewandelt wird, dabei wird unter A das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit verstanden und jetzt allgemein mit $\frac{1}{424}$ angenommen, d. i. $A = \frac{1}{424}$ gesetzt.

Da ich es der Vergleichung wegen, für interessant halte, jene beiden Fälle zu betrachten, welche gleichsam als die Grenzen angesehen werden können, die bei Dampfkesseln für gewöhnlich vorkommen; so will ich untersuchen, in welcher Zeit bei regelmässig fortgesetzter Feuerung und geschlossenem Ventil, d. i. bei Verhinderung jedes Dampfabflusses aus dem Kessel, die Dampfspannung erstens von 2 auf 3, und zweitens von 9 auf 10 Atmosphären steigen kann.

Für den ersten Fall hat man nach Zeuner's Angaben für Dampf von 2 Atmosphären Spannung: $q = 121 \cdot 417$, $\rho = 480 \cdot 005$ und $Apu = 41 \cdot 861$, folglich beträgt die Gesammtwärme für 1 Kgrm. Dampf

$$\lambda = 643 \cdot 283 \text{ Calorien.}$$

Da jedoch der Dampf im vorliegenden Falle nicht aus eiskaltem, sondern aus Wasser von 20° erzeugt wird, so muss man von dieser Zahl nach Regnault 20·010 Calorien, als die Flüssigkeitswärme von 20° abziehen', so dass zur Erzeugung von 1 Kgrm. Dampf aus dem vorgewärmten Wasser nur mehr $643 \cdot 283 - 20 \cdot 010 = 623 \cdot 273$ Calorien, also für die genannten 42 Kgrm. in jeder Minute $42 \times 623 \cdot 273 = 26177 \cdot 466$ Calorien Wärme in den Kessel geleitet, also $Q_0 = 26177 \cdot 5$ gesetzt werden muss.

Da dem Anfangsdrucke von 2 Atmosphären die Werthe

$$q_1 = 121{\cdot}417,\ u_1 = 0{\cdot}8588,\ \frac{\rho_1}{u_1} = 558{\cdot}94,\ t_1 = 120{\cdot}60$$

und dem Enddrucke von 3 Atmosphären jene

$$q = 134{\cdot}989,\ u = 0{\cdot}5864,\ \frac{\rho}{u} = 800{\cdot}61 \text{ und } t = 133{\cdot}91$$

entsprechen, so erhält man mit diesen Werthen aus der genauen Formel (14) für die Zeit, binnen welcher unter den genannten Bedingungen die Dampfspannung im Kessel von 2 auf 3 Atmosphären, oder die Temperatur im Kessel von 120·60 auf 133·91° steigt, $T = 1{\cdot}969$ Min. oder 118·1 Sec.

Nach der einfacheren oder Näherungsformel (15) dagegen erhält man, wenn man nach Zeuner für die specifische Wärme des Wassers den Mittelwerth $c = 1{\cdot}0224$ setzt (nach Regnault ist für diesen Fall $c = 1{\cdot}0179$), den etwas kleineren, jedoch für diesen Fall noch immer genügenden Werth von 1·927 Min. oder 115·6 Sec. Die während dieser Zeit dem Kessel zugeleitete Wärmemenge beträgt daher $26177{\cdot}5 \times 1{\cdot}969 = 51543{\cdot}5$ Calorien.

Für den zweiten Fall hat man, wegen

$$q_1 = 178{\cdot}017,\ \rho_1 = 436{\cdot}366,\ u_1 = 0{\cdot}2085,\ \frac{\rho_1}{u_1} = 2093{\cdot}3,$$
$$t_1 = 175{\cdot}77,\ Apu = 45{\cdot}727$$

für 9, und

$$q = 182{\cdot}719,\ \rho = 432{\cdot}775,\ u = 0{\cdot}1887,\ \frac{\rho}{u} = 2293{\cdot}0,\ t = 180{\cdot}31$$

für 10 Atmosphären Dampfspannung, daher, wenn man für M wieder den vorigen Werth und auch dieselbe Dampferzeugung voraussetzt (obschon diese bei höheren Dampfspannungen in der Regel grösser als bei niedrigeren ist), zuerst für die nöthige Wärme, um aus dem Wasser von 20° Temperatur 1 Kgrm. Dampf von 9 Atmosphären zu erzeugen,

$$\lambda = 644{\cdot}8$$

also für 42 Kgrm. $Q_0 = 26884$ Calorien, welche dem Kessel in jeder Minute, bis zur Erhöhung der Dampfspannung von 9 auf 10

Atmosphären oder zur Erhöhung der Temperatur von 175·77 auf 180·31° zugeführt werden müssen.

Mit diesen Werthen findet man aus der Gleichung (14)

$$T = 0·657 \text{ Min. oder } 39·4 \text{ Sec.}$$

oder, nach der Näherungsformel (15), wenn man den diesem Falle entsprechenden Werth $c = 1·0348$ setzt,

$$T = 0·647 \text{ Min. oder } 38·8 \text{ Sec.}$$

Die Wärmemenge, welche dem Kessel in dieser Zeit zugeführt werden muss, um die Dampfspannung von 9 auf 10, also um 1 Atmosphäre, oder die Temperatur um 4·5° zu erhöhen, beträgt

$$26884 \times 0·657 = 17662·8 \text{ Calorien.}$$

Aus der Vergleichung dieser beiden Fälle ergibt sich, dass sich die Zeiten, innerhalb welchen die Dampfspannung um 1 Atmosphäre zunimmt, wie

$$1·969 : 0·657 = 2·997 : 1,$$

die entsprechenden Temperaturdifferenzen, wie

$$13·31 : 4·54 = 2·92 : 1$$

und die Wärmemengen, welche diese Erhöhungen bewirken, wie

$$51543·5 : 17662·8 = 2·92 : 1,$$

diese sich also genau wie die Temperaturdifferenzen verhalten; für die Praxis ist es wichtig zu wissen, dass die Dampfspannung von 9 auf 10 Atmosphären in einer dreimal kürzeren Zeit als jene von 2 auf 3 Atmosphären stattfindet.

14. Ich will hier in diesen Untersuchungen noch etwas weiter gehen, und für den ersten Fall sowohl die auf einander folgenden Zeitintervalle bestimmen, in welchen bei geschlossenem Ventil die Dampfspannung successive von 2 auf $2^1/_{10}$, auf $2^2/_{10}$ u. s. w. bis auf $2^{10}/_{10}$, d. i. 3 Atmosphären zunimmt, als auch noch das Steigen dieser Dampfspannung von 2 Atmosphären an, in den auf einander folgenden Zeiten von 10 zu 10 Sec. berechnen.

Mit Benützung der Näherungsformel (14), welche für diesen Zweck vollkommen genügt, darf man in dieselbe, zur Bestimmung der den zunehmenden Dampfspannungen von $^1/_{10}$ zu $^1/_{10}$ Atmo-

sphäre entsprechenden Zeitintervalle nur die den Spannungen von 2, 2·1, 2·2...3 Atmosphären zukommenden Temperaturen nach den Angaben von Regnault nach und nach einsetzen und die auf einander folgenden Werthe für T bestimmen.

Ich erhalte so, mit Beibehaltung der oben für die Dampfspannungen von 2 Atmosphären angegebenen Werthe von M, c und Q_0 die folgende Reihe:

0 13·46 26·41 38·83 50·90 62·54 73·84 84·69 95·29 105·64 115·62 Sec.

von dieser sind die ersten Differenzen oder die Zeitintervalle für 2 auf 2·1, von 2·1 auf 2·2 Atmosphären u. s. w.

13·46 12·95 12·42 12·07 11·64 11·30 10·85 10·60 10·35 9·98 Sec. (*a*)

deren Mittelzahl 11·56 ist.

Man ersieht hieraus, dass die Zeiten für die gleiche Zunahme der Dampfspannung ziemlich regelmässig abnehmen und dass im Durchschnitte diese Spannung in je $11\frac{1}{2}$ Sec. um $\frac{1}{10}$ Atmosphäre zunimmt.

Nach dieser Reihe wächst die Dampfspannung von 2 auf 3 Atmosphären in der Zeit von 115·1 Sec., was auch mit der vorigen Rechnung genau übereinstimmt.[1]

Weniger einfach ist die Bestimmung der Zunahme der Dampfspannungen in den gleichen Zeitintervallen von 10 zu 10 Secunden.

Setzt man in der obigen Näherungsformel (14) die Differenz $t - t_1 = \tau$, so folgt daraus

$$\tau = \frac{TQ_0}{Mc} \qquad (m)$$

[1] Für das Zunehmen der Dampfspannung von 9 auf 10 Atmosphären findet man für die Zeitintervalle von $\frac{1}{4}$ zu $\frac{1}{4}$ Atmosphären wieder nach der Näherungsformel die Reihe

0, 10·01, 19·77, 29·44, 38·86 Sec.

daher die Differenzen: 10·01, 9·76, 9·67, 9·42;

also steigt im Durchschnitte die Dampfspannung in 9·7 Sec. schon um $\frac{1}{4}$ Atmosphäre.

also für den vorliegenden Fall, in welchem $M = 3706$, $Q_0 = 26177 \cdot 5$, $c = 1 \cdot 0179$ und für 2 Atmosphären $t_1 = 120 \cdot 6$ ist, sofort $t = \tau + 120 \cdot 6$.

Setzt man im vorigen Ausdrucke (m), da T Minuten bedeutet, $T = \frac{n}{6}$ und nach und nach $n = 1, 2, 3 \ldots$, so erhält man für die leichtere Rechnung

$$\log \tau = \log n + \log Q_0 - (\log M + \log c + \log 6)$$

oder für M, c, Q_0 die Werthe eingesetzt:

$$\log \tau = \log n + 0 \cdot 631664.$$

Aus diesem Ausdrucke folgen sofort für $u = 1, 2, 3 \ldots$ die Werthe von τ der Reihe nach:

1·1566, 2·3131, 3·4696, 4·6262, 5·7826, 6·9393, 8·0959, 9·2524, 10·4090, 11·5650, 12·7220, 13·879....

Da nun beim Zunehmen der Dampfspannungen die Temperaturen allmälig um $t = \tau + 120 \cdot 6$ wachsen, so erhält man für das Zunehmen der Temperaturen von 10 zu 10 Secunden für t die Reihe:

121·757, 122·913, 124·070, 125·226, 126·383, 127·539, 128·696, 129·852, 131·009, 132·165, 133·322, 134·479,...

Diesen Temperaturen entsprechen endlich nach Regnault die folgenden Dampfspannungen, diese in Atmosphären ausgedrückt:

2, 2·0742, 2·1507, 2·2295, 2·3107, 2·3942, 2·4801, 2·5686 2·6596, 2·7533, 2·8495, 2·9485, 3·0503 Atmosphären. (b)

Die erste Differenzreihe ist:

·0742, ·0765, ·0788. ·0812, ·0835, ·0859, ·0885, ·0910, ·0937, ·0962, 0·990, ·1018 Atmosphären.

Es nimmt also im Durchschnitte die Dampfspannung in je $^1/_{10}$ Sec. um etwas weniger als $^1/_{11}$ $\left(\text{d. i. um } \frac{1}{11 \cdot 4}\right)$ Atmosphären zu.

Die Dampfspannungen wachsen also etwas schneller als die Zeiten.

Nach der obigen Reihe (*a*) steigt die Dampfspannung von 2 auf 3 Atmosphären nahe innerhalb 115 Sec. und diese Zeit stimmt auch in der That mit den Werthen der vorigen Reihe (*b*) überein; denn sowie 115 in die Mitte zwischen 110 und 120 Sec. fällt, so liegt auch die Dampfspannung 3, zwischen jenen 2·9485 und 3·0503 Atmosphären in der Mitte.

Es stimmen überhaupt die beiden Reihen (*a*) und (*b*) in befriedigender Weise überein, oder stehen mit einander im Einklang, denn während nach der letzteren die Dampfspannung in 50 Secunden um 0·3942 Atmosphären zunimmt, wächst nach der ersten Reihe die Spannung um 0·4 Atmosphären binnen 50·9 Sec., nun verhält sich aber in der That 50 : 509 wie 0·3942 : 0·4.

15. So interessant in theoretischer Hinsicht die eben behandelte Frage über die Zunahme der Dampfspannungen bei geschlossenem Ventil, d. i. bei gänzlich verhindertem Abzug des fortwährend erzeugten Dampfes ist, eben so interessant und für die Praxis noch wichtiger ist die Untersuchung über das Zunehmen der Dampfspannung bei nur theilweiser Erhebung des Ventils.

Zur Beantwortung dieser etwas schwierigen Frage will ich vor Allem das Gewicht des durch irgend einen Querschnitt des Generators strömenden Dampfes bestimmen.

Ist G das Gewicht der im Beharrungszustande durch jeden Querschnitt des Gefässes, also auch durch die Ausflussöffnung per Secunde strömenden Dampfes (oder Mischung), so folgt, wenn wieder γ die Dichtigkeit des ausströmenden Dampfes von dem Drucke oder der Spannung P entspricht, w die Geschwindigkeit des durch- oder ausströmenden Dampfes, sowie f den betreffenden Querschnitt bezeichnet, sofort

$$G = w\gamma f \qquad (16)$$

Setzt man für w den Werth aus der Gleichung I in §. 5 und zugleich statt $\frac{\gamma^2}{\gamma_1}$ den identischen Werth

$$\gamma_1\left(\frac{\gamma}{\gamma_1}\right)^2 = \gamma_1\left(\frac{P}{P_1}\right)^{\frac{2}{\mu}}, \qquad \text{(Relat. 4, §. 4)}$$

so erhält man für das Gewicht der per Secunde ausströmenden Dampfmenge:

$$G = f\sqrt{2gP_1 \frac{\gamma_1}{\alpha}\left(\frac{P}{P_1}\right)^{\frac{2}{\mu}}\left[1-\left(\frac{P}{P_1}\right)^{\alpha}\right]}, \tag{17}$$

in welchem Ausdrucke $\alpha = \frac{\mu-1}{\mu}$, für den Mittelwerth von $\mu = 1{\cdot}135$, $g = 9{\cdot}81$ und wenn der Dampf, wie für immer vorausgesetzt wird, in die freie Atmosphäre ausströmt, $P = 10334$ (nämlich für Metermass).

Hat man für die Dichte des Dampfes γ_1 keine Hilfstafeln zur Hand, so kann man nach Zeuner den Näherungswerth

$$\gamma_1 = 0{\cdot}6061\left(\frac{P_1}{P}\right)^{0{\cdot}9393}$$

benützen; dadurch erhält man für alle vorkommenden praktischen Fälle genau genug:

$$G = 448{\cdot}8f\sqrt{P_1^{0{\cdot}1772}\left[1-\left(\frac{10334}{P_1}\right)^{0{\cdot}118943}\right]}. \tag{18}$$

So findet man, um diese letztere Formel mit der genauen (17) zu vergleichen, z. B. für das Ausströmen des gesättigten Dampfes von 10 Atmosphären in die Atmosphäre, wofür also $P_1 = 103340$ und $\gamma_1 = 5{\cdot}2704$ ist, per Secunde:

nach der genauen Formel (17) $G = 610{\cdot}12f$
nach der Näherungsformel (18) $G = 611f$ Kgrm.

16. Um nun einen näheren Einblick in die in der Praxis mögliche Steigerung der Dampfspannung bei regelmässiger Feuerung und theilweisem Abblasen des Ventils zu gewinnen, statuire ich die folgenden Annahmen:

Es sei beispielsweise das Sicherheitsventil (es wird nämlich bei allen diesen Untersuchungen immer nur Ein Sicherheitsventil vorausgesetzt) für die Dampfspannung von 2 Atmosphären absolut oder 1 Atmosphäre effectiven oder Überdruck, und zwar mittelst Hebel und gespannter Federwage gehörig belastet. Die zum Betriebe nöthige Dampfmenge betrage per Minute G Kgrm. und werde durch regelmässige Zuführung von Q_0 Calorien Wärme, in derselben Zeit, durch Beheizung des Kessels erzeugt.

Ich nehme ferner an, dass zur Überwindung der Reibung am Bolzen des Hebels und der Trägheit der Federwage von der Ruhe aus, der Druck von $^1/_{10}$ Atmosphären auf das Ventil nöthig sei, so dass das Ventil erst, und zwar um äusserst wenig sich zu heben oder abzublasen beginnt, wenn der Dampf bereits eine Spannung von $2\,^1/_{10}$ Atmosphären erreicht hat.[1] Dieses Lüften oder beginnende Abblasen des Ventils würde daher bei Voraussetzung der für M, c und Q_0 oben angenommenen Werthe nach Verlauf von 13·5 Sec. (Reihe a) von dem Momente an gezählt, als der Dampf die Spannung von 2 Atmosphären erreicht hat, eintreten.

In diesem Momente, von welchem an, als erste Periode die Zeiten gezählt werden sollen, betrage die Hubhöhe des Ventils $s = \frac{1}{n} S$, wobei S diejenige Hubhöhe des Ventils bezeichnen soll, welche nothwendig ist, damit aller im Kessel erzeugter Dampf auch gleichzeitig aus der Ventilöffnung ausströmen kann.[2]

In dieser Stellung soll nun das Ventil so lange bleiben, bis die Dampfspannung abermals um $^1/_{10}$ Atmosphäre, also bis auf 2·2 Atmosphären zugenommen hat.[3] In diesem Momente, von welchem die zweite Periode zählt, soll sich das Ventil neuerdings wieder um $\frac{1}{n} S$ heben, so dass die Hubhöhe jetzt $\frac{2}{n} S$ beträgt.

Allgemein soll sich das Ventil immer ruckweise, so oft die Dampfspannung um $^1/_{10}$ Atmosphäre zugenommen hat, auch um $\frac{1}{n} S$ weiter heben, so dass also, wenn die Spannung zu Beginn der

---

1 Ich abstrahire von dem Factum, dass die Ventile in der Regel früher abblasen, als dies nach der berechneten Belastung sein sollte. Der Grund hievon liegt jedoch in nicht hieher gehörigen Ursachen.

2 Bekanntlich muss, wenn D der entsprechende lichte Durchmesser des Sicherheitsventils ist, $S = \frac{1}{4} D$ sein, damit die entstehende Ringfläche $SD\pi$ der kreisförmigen Ventilöffnung $\frac{1}{4} D^2\pi$ gleich werde.

3 Ich nehme dabei, was hier ohne Fehler geschehen kann, der grösseren Einfachheit wegen an, dass während der so kurzen Dauer der Periode, wofür eben die Zeit bestimmt werden soll, die Dampfspannung constant bleibt.

m-ten Periode $2\frac{m}{10}$ Atmosphären erreicht, sich das Ventil im Ganzen um $\frac{m}{n}$ gehoben hat.

Dies vorausgesetzt, entweicht in jeder Periode per Secunde die Dampfmenge in Kilogramm (Gleichung 16)

$$G = F\frac{W}{V} \qquad (19)$$

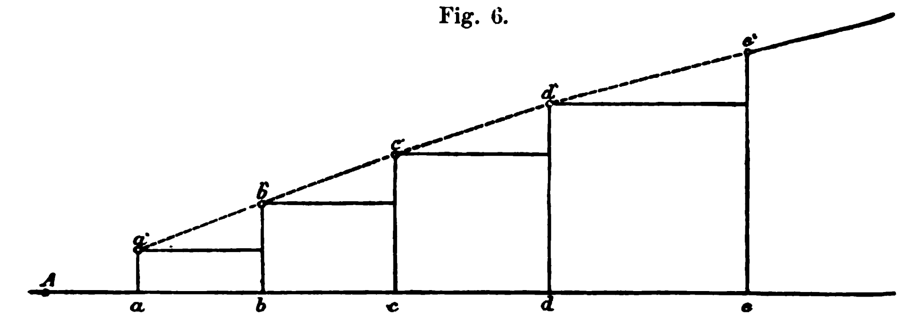
in die Atmosphäre, wenn F, W und V, beziehungsweise die in den einzelnen Perioden stattfindende Ausflussöffnung, Geschwindigkeit des ausströmenden Dampfes und dessen specifisches Volumen an der Mündungsebene bezeichnet.

Ist D der entsprechende Ventildurchmesser, also $S = \frac{1}{4} D$ und $F = DS\pi$, so ist auch

$$G = DS\pi\frac{W}{V}. \qquad (20)$$

Bezeichnen nun in Fig. 6 die Abscissen $Aa, ab, bc\ldots$ die Zeiten, in welcher die Dampfspannung von 2 Atmosphären (welche in A

Fig. 6.



stattfindet), von 2 auf 2·1, von 2·1 auf 2·2... Atmosphären steigt, sowie die Ordinaten aa', bb',... die entsprechenden Hubhöhen des Ventils: $\frac{1}{n}S$, $\frac{2}{n}S$,... welches sich also nach der gemachten Voraussetzung immer nur ruckweise, und zwar in a nach Verlauf von 13·5 Sec. auf $aa' = \frac{1}{n}S$ hebt und während der ersten Periode $T_1 = ab$ unverändert bleibt; in b sich auf $bb' = \frac{2}{n}S$ hebt und durch die zweite Periode $T_2 = bc$ wieder constant bleibt u. s. w., also

in der m-ten Periode durch die Zeit T_m um $\frac{m}{n}S$ gehoben bleibt, während die Dampfspannung in den genannten Perioden, beziehungsweise 2·1, 2·2,...2·m Atmosphären beträgt.

Dies vorausgesetzt, werden die während der einzelnen Perioden, d. i. während der Zeiten $T_1, T_2 \ldots . T_m$ mit den Spannungen 2·1, 2·2...2·m ausströmenden Dampfmengen $G_1, G_2 \ldots G_m$ durch die Flächen der Rechtecke $a'b$, $b'c$,... dargestellt.

Sind nun $w_1, w_2 \ldots w_m$ und $v_1, v_2 \ldots v_m$ die den Dampfspannungen von 2·1, 2·2...2·m Atmosphären entsprechenden Werthe von W und V der vorigen Gleichung (20), so folgt aus derselben:

$$G_1 = \frac{1}{n} SD\pi \frac{w_1}{v_1}, \quad G_2 = \frac{2}{n} SD\pi \frac{w_2}{v_2}, \ldots \quad G_m = \frac{m}{n} SD\pi \frac{w_m}{v_m},$$

und da $G = SD\pi \frac{w}{v}$ jene Dampfmenge ist, welche bei ganz geöffnetem Ventil den sämmtlich per Secunde erzeugten Dampf von 2 Atmosphären Spannung auch gleichzeitig entweichen lässt, so ergeben sich die Quotienten oder Verhältnisszahlen

$$\frac{G_1}{G} = \frac{1}{n} \frac{w_1}{v_1} \frac{v}{w}, \ldots \quad \frac{G_m}{G} = \frac{m}{n} \frac{w_m}{v_m} \frac{v}{w}. \tag{21}$$

Da im vorliegenden Falle die Erzeugung von G Kgrm. Dampf per Minute die Wärmequantität von Q_0 Calorien erfordert, so absorbirt davon die während der ersten Periode entweichende Dampfmenge G_1 sofort die Wärmequantität $Q_1 = \frac{G_1}{G} Q_0$ und es bleibt daher noch jene $Q' = Q_0 - Q_1 = \left(1 - \frac{G_1}{G}\right) Q_0$ oder nach der vorigen Relation (21) die Wärmemenge

$$Q' = \left(1 - \frac{1}{n} \frac{w_1}{v_1} \frac{v}{w}\right) Q_0$$

im Kessel zurück, und es verhält sich genau so, als ob der Mischung, die wieder als constant bleibend angenommen wird, während der ersten Periode bei geschlossenem Ventil per Minute die Wärmequantität Q' continuirlich zugeführt würde; dadurch steigt aber die Dampfspannung in dieser Periode von 2·1 auf 2·2

Atmosphären, sowie die Temperatur in T_1 Minuten von $t_1 = 122{\cdot}15$ auf $t_2 = 123{\cdot}64°$; wobei nach der Näherungsformel (15)

$$T_1 = \frac{Mc}{Q'}(t_2 - t_1)$$

oder für Q' den vorigen Werth gesetzt,

$$T_1 = \frac{Mc}{Q_0}\left(\frac{t_2 - t_1}{1 - \frac{1}{n}\frac{w_1}{v_1}\frac{v}{w}}\right)$$

ist.

Ebenso steigt in der zweiten Periode die Dampfspannung von 2·2 auf 2·3 Atmosphären, und die Temperatur von t_2 auf t_3 und zwar in T_2 Minuten, wofür

$$T_2 = \frac{Mc}{Q_0}\left(\frac{t_3 - t_2}{1 - \frac{2}{n}\frac{w_2}{v_2}\frac{v}{w}}\right)$$

ist.

In der m-ten Periode endlich erhöht sich die Dampfspannung von $2{\cdot}m$ auf $2{\cdot}(m+1)$ Atmosphären und die Temperatur von t_m auf t_{m+1} in der Zeit von T_m Minuten, wofür also

$$T_m = \frac{Mc}{Q_0}\left(\frac{t_{m+1} - t_m}{1 - \frac{m}{n}\frac{w_m}{v_m}\frac{v}{w}}\right) \tag{22}$$

ist.

Setzt man nun, da sich der Voraussetzung zufolge, das Ventil von der Ruhe aus, nach jedem weiteren Steigen der Dampfspannung um $^1/_{10}$ Atmosphäre, immer nur um $^1/_{10}S$ weiter erhebt, sofort $n = 10$, so erhält man, wenn für w die den Dampfspannungen von 2·1, 2·2... Atmosphären entsprechende Werthe aus der obigen Formel I berechnet und für v die von Zeuner angegebenen Werthe substituirt werden, wobei also der Reihe nach $m = 1, 2, 3...$ zu setzen ist, so erhält man für die Zeiten, in welchen die Dampfspannung von 2·1 auf 2·2, von 2·2 auf 2·3 Atmosphären u. s. w. steigt, d. i. für T der Reihe nach die Werthe:

·2464, ·2700, ·3221, ·4162, ·6481, 1·8529 Min.

oder in Secunden (nur auf 3 Decimalen) ausgedrückt:

14·783, 16·201, 19·325, 24·973, 38·888, 111·174 Sec.

Werden die Zeiten statt von der erwähnten ersten Periode, von dem Momente an gezählt, in welchem die Dampfspannung im

Kessel 2 Atmosphären erreicht hat, so erhält man dafür die Reihe

$$0,\ 13{\cdot}464,\ 28{\cdot}247,\ 44{\cdot}448,\ 63{\cdot}773,\ 88{\cdot}746,\ 127{\cdot}634,\ 238{\cdot}808 \text{ Sec.} \qquad (c)$$

und zwar steigt binnen dieser Zeit die Dampfspannung von 2 auf 2·7 Atmosphären.[1]

Aus der vorigen Gleichung (22) folgt, dass für $\frac{m}{n}\frac{w_m}{v_m}\frac{v}{w} = 1$, die Zeit $T_m = \infty$ wird, zum Zeichen, dass unter dieser Bedingung das Ventil ganz geöffnet ist und die volle Hubhöhe S erreicht hat, daher eine weitere Zunahme der Dampfspannung nicht mehr eintreten kann.

Da sich nun in der m-ten Periode das Ventil um $\frac{m}{n}S$, oder wenn man $S = 1$ setzt, um $\frac{m}{n}$ heben soll, so ergibt sich der Maximalwerth für m aus der Bedingungsgleichung:

$$m = \frac{n}{\frac{w_m}{v_m}\frac{v}{w}}$$

oder, da im vorliegenden Falle $n = 10$ und $\frac{w_{10}}{v_{10}}\frac{v}{w} = 1{\cdot}588782$ ist sofort

$$m = \frac{10}{1{\cdot}588782} = 0{\cdot}629414$$

daher

$$\frac{m}{n} = \frac{6{\cdot}29}{10}.$$

Während der sechsten Periode, an derem Ende die Dampfspannung, diese von 2 Atmosphären an gerechnet, in 238·8 Sec., nach der gemachten Annahme, von 2·6 plötzlich auf 2·7 Atmo-

[1] Wollte man bei dieser Entwicklung auf die Veränderlichkeit der Werthe von v und w in den einzelnen, selbst nur ganz kurzen Perioden keine Rücksicht nehmen, und diese, wenn auch nur für kleine Zeitintervalle als constant bleibend ansehen, so würde man statt der vorigen, die ganz unrichtige Reihe:

14·38, 15·53, 17·24, 19·41, 22·58, 27·14, 35·34, 51·72, 99·84 Sec.

erhalten.

sphären steigt, ist das Ventil bereits auf die Höhe von $^{6}/_{10}$, also nahe bis zu dieser Grenze gehoben. Hebt sich daher am Ende dieser sechsten Periode, der Annahme zufolge, das Ventil noch bis auf die Höhe von $\frac{7}{10}S$, also schon über die genannte Grenze von $\frac{6\cdot3}{10}S$ hinaus, so kann der Dampf, welcher am Ende dieser Periode die Spannung von 2·7 Atmosphären besitzt, keine höhere Spannung mehr annehmen.

Es würde daher nach dieser Hypothese die Dampfspannung binnen 3·98 oder nahe 4 Min., die Zeit von dem Momente an gezählt, als der Dampf bei seiner Erzeugung den Druck von 2 Atmosphären erreicht hat, bis auf 2·7 Atmosphären, und nicht mehr weiter zunehmen.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass die in der letzten Reihe (*c*) angegebenen Zeitintervalle, wie natürlich etwas grösser ausfallen, wenn man statt des sprungweisen, ein continuirliches, gleichförmiges Heben des Ventils voraussetzt, weil bei dieser Annahme die Ausflussöffnungen nicht mehr wie vorhin durch die Rechtecke *a'b*, *b'c*..., sondern durch die Trapeze *abb'a'*, *bcc'b'* u. s. w. dargestellt werden.

Ich finde nach dieser letzteren Hypothese für die Zeitintervalle, in welchen die Dampfspannung von 2·1 auf 2·2, von 2·2 auf 2·3 Atmosphären u. s. w. steigt, die folgende Reihe:

15·569, 17·799, 22·051, 30·460, 57·470 Sec. (*d*)

Dabei erreicht die Spannung nicht mehr vollständig 2·7 Atmosphären, kommt dieser jedoch sehr nahe.

17. Zur Constatirung oder Vergleichung der hier auf theoretischem Wege gefundenen Zahlen, veranlasste ich eine neue Reihe von Versuchen, welche auf der Südbahn mit einer eigens zu diesem Zwecke mit einem Fühlhebelapparate versehenen Locomotive (Nr. 843) mit aller Genauigkeit, nach zweifacher Richtung durchgeführt, und so eben beendet wurden. Es wurde nämlich dabei einmal die Zeit beobachtet, binnen welcher bei fortgesetzter regelmässiger Dampferzeugung die Spannung des Dampfes von 2 auf 3, und von 9 auf 10 Atmosphären steigt, und dann auch durch längere Zeit, mit einem 50mal vergrössernden Fühlhebel die

Hubhöhe des Ventils, bei 2 und 10 Atmosphären absoluter Spannung beobachtet. Ich gedenke die für die Anwendung wichtigen und interessanten Resultate, statt hier in den akademischen Schriften, in einer technischen Zeitschrift, für welche diese geeigneter sein dürften, seinerzeit ebenfalls zu veröffentlichen.

Hier dagegen will ich diese Abhandlung mit Beantwortung der Frage abschliessen: wie gross denn eigentlich die Sicherheitsventile bei Dampfkesseln sein müssen, wenn sie bei den nun allgemein constatirten geringen Hubhöhen, gleichwohl den an sie gestellten Anforderungen vollkommen entsprechen sollen?

Zur Beantwortung dieser Frage sei F die lichte, freie, kreisförmige Ventilöffnung in Quadratmeter, D ihr Durchmesser in Meter, G die in Kilogramm ausgedrückte Dampfmenge, welche per Secunde im Kessel erzeugt wird, w die Geschwindigkeit in Secunden des durch das Ventil in die Atmosphäre ausströmenden Dampfes in Meter, sowie endlich v das specifische Volumen des Dampfes an der Mündungsebene; dann ist nach Obigem (Gleichung 19):

$$F = \frac{1}{4} D^2 \pi = \frac{v}{w} G \text{ oder } D^2 = \frac{4}{\pi} \frac{v}{w} G$$

und, wenn man D anstatt in Meter gleich in Millimeter ausdrückt:

$$D^{mm} = 1128 \cdot 38 \sqrt{\frac{v}{w} G} \qquad (23)$$

Was das specifische Volumen, d. i. das Volumen v von 1 Kgrm. Dampf betrifft, so wird dasselbe durch die Relation

$$v = xu + \sigma$$

ausgedrückt, in welcher vorausgesetzt wird, dass sich in 1 Kgrm. Mischung aus Dampf und Wasser x Kgrm. Dampf, also $1 - x$ Kgrm. Wasser befinden und wobei Kürze halber $s - \sigma = u$ gesetzt wird, wenn s das specifische Volumen des Dampfes und σ jenes des Wassers bezeichnet; für gewöhnlich wird letzteres als constant angenommen und $\sigma = 0 \cdot 001$ gesetzt. Für trockenen oder wasserfreien Dampf ist also $x = 1$ und $v = u + \sigma = s$. Wäre an der Mündungsebene, an welcher die Dampfspannung, wenn, wie hier angenommen wird, der Dampf in die Atmosphäre ausströmt,

1 Atmosphäre beträgt, ganz wasserfrei, so wäre $v = 1\cdot6504$ zu setzen.

Da sich jedoch bei dem Hinströmen des Dampfes aus dem Generator zur Ausflussöffnung immer ein Theil des trockenen Dampfes an der Mündung niederschlägt oder condensirt, so hat in der Mündungsebene v immer einen etwas kleineren Werth, und zwar findet man z. B. für 2, 5 und 10 Atmosphären absoluter Dampfspannung im Kessel, an der Mündungsebene für die specifische Dampfmenge x, den Niederschlag $1-x$ und das specifische Volumen v, beziehungsweise

$$x = 0\cdot9598,\ 0\cdot9091,\ 0\cdot8730 \text{ Kgrm.}$$
$$1-x = 0\cdot0402,\ 0\cdot0909,\ 0\cdot1270\ \ „$$
$$v = 1\cdot5841,\ 1\cdot5005,\ 1\cdot4410 \text{ Cub. M.}$$

Sucht man nun nach der vorigen Formel (23) den Durchmesser der Ventilöffnung für den Fall, als im Kessel per Minute 42 Kgrm. Dampf von 2 Atmosphären Spannung erzeugt werden (wie im obigen Beispiel Nr. 13 angenommen wurde), so erhält man wegen $G = \frac{42}{60} = 0\cdot7$, $v = 1\cdot5841$ und $w = 481\cdot71$, sofort

$$D = 54\cdot14 \text{ Mm.}$$

Besitzt dagegen der Dampf im Kessel eine Spannung von 10 Atmosphären und bleibt die Dampferzeugung dieselbe, d. i. 0·7 Kgrm. per Secunde, so erhält man nach derselben Formel wegen $G = 0\cdot7$, $v = 1\cdot4410$ und $w = 878\cdot74$, sofort $D = 38\cdot23$ Mm.

Die entsprechenden Ventilflächen sind in diesen beiden Fällen (diese nur in ganzen Zahlen ausgedrückt), beziehungsweise:

$$F = 2302 \text{ und } 1151 \square \text{ Mm.}$$

Soll sich das Ventil so hoch heben, dass die dadurch entstehende Ringfläche der Kreisfläche $\frac{1}{4} D^2\pi$ gleich wird, so muss die Hubhöhe s in diesen beiden Fällen, beziehungsweise:

$$\frac{1}{4} D = 13\cdot54 \text{ und } 9\cdot56 \text{ Mm.}$$

sein. Hebt sich jedoch das Ventil, wie oben erwähnt wurde, nur um 1 Mm., so muss der Durchmesser des Ventils, welchen ich

mit D' bezeichnen will, in diesen beiden Fällen, beziehungsweise 13·54 und 9·56mal grösser, d. i.

$$D' = 13·54 \times 54·14 = 733 \text{ Mm. und } 9·56 \times 38·23 = 365\text{-}5 \text{ Mm.}$$

sein. Hebt sich überhaupt das Ventil anstatt um $s = \frac{1}{4} D$, nur um $s' = \frac{1}{n} s$, so muss in demselben Verhältnisse der Durchmesser D' grösser als D, d. i. $D' = nD$ werden.

Da nun $n = \frac{s}{s'} = \frac{1}{4} \frac{D}{s'}$ ist, so folgt $D' = \frac{1}{4} \frac{D^2}{s'}$, oder wenn für D der Werth aus Gleichung (23) gesetzt wird, auch

$$D'^{\text{mm}} = 318310·5 \frac{v}{s'w} G \tag{24}$$

wobei s' in Millimetern auszudrücken ist.

Für eine Hubhöhe von 1 Mm., d. i. für $s' = 1$, erhält man für das gewählte Beispiel, in welchem die stündliche Dampferzeugung bei einer Spannung von 2 und 10 Atmosphären 2520 Kgrm. beträgt, aus dieser Formel den Durchmesser der freien Öffnung, durch welche aller erzeugte Dampf gleichzeitig entweichen kann, beziehungsweise (für 2 und 10 Atmosphären Dampfspannung) $D' = 733$ und 365·5 Mm. mit den Ventilflächen von $F = 421987$ und 109421 □ Mm.[1]

---

[1] Der so berechnete Durchmesser D' bezieht sich bloss auf die freie Durchgangsfläche des Ventils. Da diese jedoch in der Ausführung der Ventile durch die dabei nöthigen Führungsrippen, Stege u. dgl. verengt oder verkleinert wird, so muss das eigentliche Ventil einen Durchmesser $D_1 > D'$ erhalten.

Bei den Locomotiven kann man im Durchschnitt 25 Proc., d. i. den vierten Theil der ganzen Ventilfläche für diese Rippen u. s. w. in Abschlag bringen.

Wird nun allgemein durch diese Rippen die ganze, dem Durchmesser D_1 entsprechende Kreisfläche F_1 um den n-ten Theil verkleinert, so muss $D_1 = D' \sqrt{\frac{n}{n-1}}$ sein. Bei einem Abschlag von 25 Proc. z. B. wäre $n = 4$ und daher $D_1 = 1·155 D'$, oder die freie Öffnuug $F = \frac{3}{4} F_1$.

Für das obige Beispiel würden daher die Ventile in der wirklichen Ausführung einen Durchmesser D_1 von beziehungsweise 846·7 und 422·2 Mm. erhalten müssen.

Für 2 und $^1/_2$ Mm. Hubhöhe müssen also die vorigen Zahlen der Durchmesser D', beziehungsweise verdoppelt und halbirt werden; dadurch erhält man für diese, bei 2 und 10 Atmosphären Dampfspannung die Werthe:

366·5 und 182·75, ferner 1466 und 731 Mm.

mit den zugehörigen Flächen von

$F =$ 105498 und 27355, sowie 1687945 und 419672□ Mm.

Ich will hier noch bemerken, dass sich bei der vorhin erwähnten letzten Reihe von Versuchen bei dem (mit den genannten Führungsrippen versehenen) Ventil von 111 Mm. Durchmesser, bei 2 Atmosphären Dampfspannung, eine Hubhöhe von 0·2 bis 1·8 und 10 Atmosphären Spannung, von 0·2 bis 0·6 Mm. ergaben.

Soll die Leistungsfähigkeit des hier angenommenen Ventils auf zwei von gleicher Grösse vertheilt werden, so brauchen ihre Durchmesser nur halb so gross zu sein, und es würden daher bei den Hubhöhen von 2, 1 und $^1/_2$ Mm. für die Dampfspannung von 2 Atmosphären die Durchmesser beziehungeweise mit 183·25, 366·5 und 733 Mm., sowie für die Dampfspannung von 10 Atmosphären, mit 91·38, 182·75 und 365·5 Mm. genügen.

Bei dem hier gewählten Beispiel müsste also zur Erfüllung der mehrerwähnten Bedingung, bei Anbringung von nur Einem Ventil, die freie Ausströmungsöffnung für die Dampfspannungen von 2 und 10 Atmosphären beziehungsweise 2302 und 1151, dagegen bei zwei gleich grossen Ventilen, jedes die Fläche von 1151 und 575·5□ Mm. besitzen.

Da nach den bestehenden Vorschriften, an jedem Dampfkessel zwei gleich grosse Sicherheitsventile angebracht werden müssen, so entsprechen diese, je nachdem man ihnen die grössere, für nur Ein Ventil, oder die kleinere, für zwei Ventile berechneten Dimensionen gibt, beziehungsweise der zwei- oder einfachen Sicherheit.

Vergleicht man endlich die für dieses Beispiel gefundenen Werthe der Ventildurchmesser mit den in den verschiedenen Staaten gesetzlich vorgeschriebenen, so erhält man die folgenden Resultate.[1]

[1] Nach der in Preussen bis zum Jahre 1861 bestandenen Verordnung musste die Ventilöffnung wenigstens $^1/_{3000}$ der Heizfläche des Dampfkessels betragen.

Nach der älteren preussischen Vorschrift müsste für das vorliegende Beispiel die Ventilfläche, ohne Rücksicht auf die Dampfspannung, $F = 42000\square$ Mm. betragen, welcher Fläche der Durchmesser $D = 231{\cdot}25$ Mm. entspricht.

Nach der neueren preussischen Verordnung dagegen müsste jedes der beiden vorgeschriebenen Sicherheitsventile (immer noch ohne Berücksichtigung der Dampfspannung) eine Fläche von $F = 8485\square$ Mm., also einen Durchmesser von $D = 328{\cdot}7$ Mm. erhalten.

Nach der französischen Vorschrift müssten für die in diesem Beispiele angenommenen Dampfspannungen von 2 und 10 Atmosphären, die Ventildurchmesser, beziehungsweise die Werthe von

$$D = 231{\cdot}6 \text{ und } 94{\cdot}25 \text{ Mm.}$$

erhalten.

Nach der neueren, gegenwärtig in Preussen bestehenden Vorschrift müssen an jedem Locomotivkessel 2 Sicherheitsventile angebracht werden, von denen jedes bei einer Dampfspannung von 8 Atmosphären eine (nach Abschlag der Stiele, Stege u. s. w.) freie Öffnung von wenigstens 1·4 Quadratlinien auf jeden Quadratfuss Heizfläche besitzen muss.

Nach der in Frankreich im Jahre 1843 erlassenen Ordonnance wird der Durchmesser der Sicherheitsventile nach der Formel:

$$d = 2{\cdot}6\sqrt{\frac{F}{m - 0{\cdot}412}}$$

bestimmt, in welcher F die Heizfläche des Kessels in Quadratmeter, d den Ventildurchmesser in Centimeter, und m die höchste Dampfspannung im Kessel in Atmosphären bezeichnen.

Nach der in Österreich bis zum Jahre 1871 bestandenen Verordnung vom Jahre 1853 musste jeder Dampfkessel mit 2 Sicherheitsventilen versehen sein, deren lichter Durchmesser wenigstens eine Grösse haben sollte, die aus der Formel

$$d = 0{\cdot}312\sqrt{\frac{F}{n + 0{\cdot}588}}$$

gefunden wurde. In dieser Formel bezeichnet F die Heizfläche in W. Quadratfuss, d den Ventildurchmesser in Zollen, und n die effective Dampfspannung im Kessel in Atmosphären; mit der Bedeutung von m (der absoluten Dampfspannung) in der vorigen Formel verglichen, ist nämlich $n = m - 1$.

Wie man sieht, sind diese beiden letzteren Vorschriften rationeller, weil dabei wenigstens die Dampfspannung, wenn auch noch nicht die Hubhöhe der Ventile berücksichtigt wird.

Nach der bisher in Österreich bestandenen Verordnung würde man nahe dieselben Werthe, nämlich $D=231\cdot4$ und $94\cdot1$ Mm. finden.

Aus der Vergleichung dieser Zahlen nun, mit jenen, welche ich aus der richtigen Formel (24) für dieses Beispiel bestimmte, ersieht man, dass, wie ich schon in der Einleitung erwähnt habe, alle die von Seite der Regierungen zur vermeintlichen völligen Sicherheit gegen die Gefahr der Dampfkesselexplosionen erlassenen Verordnungen und Vorschriften, zur Bestimmung der Grösse der Sicherheitsventile, da diese Vorschriften, auf die geringen Hubhöhen der Ventile, ja theilweise selbst nicht einmal auf die verschiedenen Dampfspannungen Rücksicht nehmen, viel zu kleine Resultate geben.

Im vorliegenden Beispiele geben diese Vorschriften, wenn ein einziges Ventil die angegebenen Bedingungen erfüllen soll, (wodurch also, wenn beide Ventile gleiche Grösse haben, die doppelte Sicherheit erreicht würde), und zwar bei der nur selten vorkommenden schon in der Regel für ein Maximum geltenden Hubhöhe von 1 Mm.[1] den Ventildurchmesser für die Dampf-

---

[1] Bei den von mir veranlassten, Eingangs erwähnten, vom Maschinendirektor Scharff durchgeführten Versuchen, bei welchen die Hubhöhen der Ventile in 100facher Vergrösserung beobachtet wurden, fand unter den 654 Versuchen, nur bei dreien, eine Hubhöhe über 1 Mm., nämlich von 1·2 und 1·8 Mm. statt.

Bei der ersten Versuchsreihe, bei welcher das Ventil mittelst Hebel und Gewichten belastet war, stieg die Hubhöhe bei 320 Versuchen allmälig (in $3^1/_3$ Min.) bei 2, 3...10 Atmosphären Dampfspannung, beziehungsweise von ·09 auf 1·1, von ·04 auf ·55, von ·015 auf ·31, von ·005 auf .72, von ·005 auf ·70 u. s. f. von ·005 auf ·76 Mm.

Bei der zweiten Versuchsreihe, ebenfalls aus 320 Beobachtungen bestehend, bei welchen jedoch das Ventil (von (105 Mm. Durchmesser) wie bei Locomotiven mittelst Hebel und Federwage belastet war, stieg die Hubhöhe in der genannten Zeit, für dieselben Dampfspannungen von 2, 3...10 Atmosphären, beziehungsweise von ·005 bis ·19, von ·02 bis ·37, von ·005, auf ·05, von ·005 auf ·10, von ·005 auf ·25 u. s. w. von ·005 bis auf ·135 Mm. woraus sich schon deutlich der Einfluss der trägen Federwage zu erkennen gibt.

Bei einer dritten und vierten Reihe von Versuchen mit Dampfspannungen von 9 bis 9·7 Atmosphären, stieg die Ventilhubhöhe in 80 und 130 Sec., beziehungsweise von ·004 auf 1·2 und von ·09 auf 1·8 Mm. und zwar bei Gewichtsbelastungen.

spannung von 2 Atmosphären, um mehr als 3mal, und bei 10 Atmosphären, von beiläufig 1·1 bis 1·8mal zu klein.

Für die viel häufiger stattfindende Hubhöhe von $^1/_2$ Mm. dagegen fallen diese Durchmesser nach den erwähnten Regierungsvorschriften für die beiden Dampfspannungen von 2 und 10 Atmosphären, beziehungsweise sogar um circa $4^1/_2$ bis $6^1/_3$ und von 2 bis $7^3/_4$mal zu klein aus.

Diese letzteren Zahlen reduciren sich allerdings auf die Hälfte, wenn man sich bei Benützung der beiden vorgeschriebenen Ventile mit der einfachen Sicherheit begnügt, und nicht in den Irrthum verfällt zu glauben, dass man dadurch wenigstens die doppelte Sicherheit erreicht.

Wollte man nun aber diese Ventile wirklich so gross ausführen, dass sie im Nothfall jede den Kessel gefährdende Dampfanhäufung hintanhalten können, so müsste man ihre Grösse, d. i. ihre Durchmesser, nach der obigen Formel (24) berechnen. Da diese jedoch bei den faktisch sehr kleinen Hubhöhen s' so gross ausfallen, dass man diese auf den Dampfkesseln, abgesehen von sonstigen Unzukömmlichkeiten gar nicht anbringen könnte, so thut man wohl am besten, in den betreffenden Verordnungen über die Grösse der Sicherheitsventile gar nichts vorzuschreiben, sondern diese einfach dem Usus der rationellen Dampfkessel-Fabrikanten zu überlassen, weil man sonst Gefahr läuft, Bestimmungen zu treffen, welche, wenn richtig, nicht ausführbar, und wenn, wie bisher, unrichtig, mehr schaden als nützen, indem sie nur den Glauben an eine absolute Sicherheit, die, wie wir gesehen, keineswegs vorhanden ist, hervorrufen und dem Leichtsinne und der Unaufmerksamkeit der Maschinisten oder der Kesselwärter Vorschub leisten.[1]

Bei richtiger Würdigung der Wirksamkeit der Sicherheitsventile, können und sollen diese, wie ich schon in meiner ersten, oben angezogenen Abhandlung ausgesprochen habe, mehr nur als

---

[1] Auf meine Veranlassung wurden auch in der That in Österreich, bei Erlassung der neuerlichen Ministerialverordnung, „betreffend die Sicherheitsvorkehrungen gegen Dampfkesselexplosionen" vom 1. October 1875 bezüglich der Grösse der Sicherheitsventile keinerlei Bestimmung mehr aufgenommen.

Regulator für ganz kurze Zeit, und als ein Warnungszeichen für den Maschinisten oder Heizer, und keineswegs dazu dienen, bei fortgesetzter Heizung und Unterbrechung aller anderweitigen Dampfabzüge, den Kessel vor einer Explosion zu bewahren.

Mit dieser Überzeugung, welche sich bei mir durch die vorliegende Untersuchung nur noch mehr befestigt hat, schliesse ich diesen, für die Wissenschaft ebenso interessanten, als für das praktische Leben hochwichtigen Gegenstand.

Berichtigungen

zu Burg's: Über die Wirksamkeit der Sicherheitsventile bei Dampfkesseln.

Seite 872 Zeile 10 von unten soll statt Inspector stehen: Ober-Inspector.

„ 873 „ 13 „ oben fehlt nach der Zahl 80 Mm. das Wort: Durchmesser.

„ 878 Zeile 9 von unten soll statt $\mu du =$ stehen: $udu =$

„ 882 letzte Zeile soll die Gleichung in folgender Weise dargestellt sein:

$$p = P_1 \left[1 - \frac{x}{h}\left[1 - \left(\frac{P}{P_1}\right)^\alpha\right]\right]^{\frac{1}{\alpha}} \qquad (x)$$

„ 896 Zeile 3 von unten soll statt $^1/_{10}$ Sec. stehen: 10 Sec.

Über die Reduction eines Büschels von Curven zweiter Ordnung auf ein Strahlenbüschel.

Von **Michael Trebitscher,**
ord. Hörer an der phil. Facultät in Wien.

I.

Die Reduction des Kegelschnittes auf einen Strahl, des Kegelschnittbüschels auf ein Strahlenbüschel wurde schon von Steiner durchgeführt. Es soll in Folgendem auf einige bis jetzt unbeachtet gebliebene Vortheile einer solchen Reduction hingewiesen werden. Sie wird natürlich dadurch bewerkstelligt, dass man die Punkte der Ebene in eine quadratische Verwandtschaft bringt, welche wir aber speciell so wählen, dass die imaginären Kreispunkte als Doppelpunkte derselben auftreten.

Damit dies eintreffe, dürfen die Hauptdreiecke (a, b, c) und (a', b', c') nicht mehr beliebig angenommen werden, die Verwandtschaft dieser Art ist vielmehr durch 5 Hauptpunkte, z. B. $a, b, c; a', b'$ vollkommen bestimmt. Weil nämlich — wie bei jeder quadratischen Verwandtschaft — einer Curve n-ter Ordnung eine Curve $2n$-ter Ordnung mit n-fachen Punkten in den Ecken des zugehörigen Hauptdreieckes entspricht, so können wir aus dem Zusammenfallen der imaginären Kreispunkte mit ihren entsprechenden schliessen, dass der zum einen Systeme gerechneten unendlich weiten Geraden der Umkreis des zu dem andern gehörigen Hauptdreieckes entspricht. Diese Kreise sollen Hauptkreise heissen. Sind also $a, a'; b, b'; c, c'$ die Paare von den nach M. T. A. Hirst[1] homolog genannten Hauptpunkten, so ent-

[1] „Sur la transformation quadrique". Nouvelles Annales de Mathématiques, 2e série, t. VI, 1866.

spricht, wie jedem Punkte der Geraden $(a' b')$, so auch ihrer Richtung ein zu c unendlich nahe gelegener Punkt, der aber für dieselbe auf dem Umkreise K_2 des Hauptdreieckes (a, b, c) gelegen ist.

Wir kennen nun zu drei Punkten auf der unendlich weiten Geraden $K'\infty$ des zweiten Systemes (II) die ihnen auf K_2 entsprechenden Punkte: diese sind die zwei Schnittpunkte von K_2 mit $K'\infty$, die mit ihren entsprechenden zusammenfallen und der Punkt c, dem die Richtung von $(a' b')$ entspricht. Somit ist die projectivische Beziehung zwischen den Elementen von K_2 und $K'\infty$ festgesetzt, und zwar ergibt sie sich als perspectivisch, weil dies immer der Fall ist, wenn in der projectivischen Beziehung zwischen einer Geraden und einem Kegelschnitte die gemeinsamen Punkte sich selbst entsprechen.

Die durch c zur Geraden $(a' b')$ parallel gezogene schneidet K_2 ausser in c noch im Centrum s der Perspectivität, so dass jedem Punkte x von K_2 auf $K'\infty$ die Richtung der Geraden (sx) und umgekehrt der Richtung einer Geraden M' der zweite Schnittpunkt (neben s) von K_2 mit dem durch s zu M' parallel gezogenen Strahle entspricht. Weil nun den nicht gegebenen Seiten $(a' c')$ und $(b' c')$ in ihrer ganzen Ausdehnung die Punkte b respective a entsprechen müssen, folgt, dass der Hauptpunkt c' als Schnittpunkt der durch die gegebenen Hauptpunkte a', b' beziehlich zu (sb) und (sa) parallel gezogenen Strahlen gefunden wird.

Dass die unendlich weite Gerade $K\infty$ des ersten Systemes (I) mit dem jetzt schon bekannten Umkreise K'_2 des Hauptdreieckes (a',b',c') auch perspectivisch ist, folgt — von den früheren Gründen abgesehen — schon daraus, dass keines der beiden Systeme vor dem anderen bevorzugt ist; das Centrum s' der Perspectivität kann als zweiter Schnittpunkt der durch irgend eine der Ecken von (a', b', c') zur entsprechenden Seite von (a, b, c) parallel laufenden Geraden mit K'_2 gefunden werden.

Aus der Construction von c' ist unschwer zu ersehen, dass die Hauptdreiecke unserer quadratischen Verwandtschaft einander mit den Winkelgleichheiten $\hat{a} = \hat{a}'$; $\hat{b} = \hat{b}'$; $\hat{c} = \hat{c}'$ und wegen der Beziehungen $(s'a') \parallel (bc)$; $(s'b') \parallel (ca)$; $(s'c')$ (ab) ungleichstimmig ähnlich sind.

Den durch einen Hauptpunkt gehenden Strahlen, den Fundamentalstrahlen, entsprechen — wie bei jeder quadratischen Verwandtschaft — wieder Fundamentalstrahlen, die durch seinen homologen Punkt hindurchgehen. In unserem Falle erhält man zu den Fundamentalstrahlen X_a; X_b; X_c die entsprechenden X'_a; $X'_{b'}$; $X'_{c'}$ als Verbindungslinien von den beziehlichen Punkten a'; b'; c' mit denjenigen Punkten auf K'_2, welche den Richtungen von X_a; X_b; X_c entsprechen (d. h. mit s' verbunden mit diesen Geraden gleich gerichtete Strahlen geben). Die drei Paare von projectivischen Strahlenbüscheln, welche in $a—a'$; $b—b'$; $c—c'$ als Scheiteln durch jene Strahlenpaare $X_a—X'_{a'}$; $X_b—X'_{b'}$; $X_c—X'_{c'}$ bestimmt werden, geben in den gemeinsamen Punkten ihrer Erzeugnisse sämmtliche Doppelpunkte der Verwandtschaft. Diese Erzeugnisse bestehen, weil die Neigung entsprechender Strahlen, wie aus der Construction derselben folgt, sowohl von $a—a'$ als von $b—b'$ und $c—c'$ constant bleibt und wegen der oben erwähnten Lage der zwei ähnlichen Hauptdreiecke, deren Seitenpaare $(ab)—(a'c')$ und $(ac)—(a'b')$; $(ba)—(b'c')$ und $(bc)—(b'a')$; $(ca)—(c'b')$ und $(cb)—(c'a')$ auch entsprechende Elemente der Strahlenbüschel $a—a'$; $b—b'$; $c—c'$ bilden, wie auch wegen des Zusammenfallens der imaginären Kreispunkte mit ihren entsprechenden nicht anders zu erwarten war, — aus drei Kreisen, die sich ausser in den imaginären Kreispunkten noch in den zwei übrigen Doppelpunkten der Verwandtschaft schneiden müssen.

Zu einem Punkte findet man den entsprechenden, indem man ihn als Schnittpunkt zweier zu seinem Systeme gehörigen Fundamentalstrahlen betrachtet und zu diesen in der früher angegebenen Weise die entsprechenden Fundamentalstrahlen construirt, welche in ihrem gemeinsamen Punkte den gesuchten geben.

Für die Bestimmung der Verwandtschaft sind genügende, einander äquivalente Elemente: irgend fünf der sechs Hauptpunkte a, b, c, a', b', c'; das Hauptdreieck des einen Systemes und der Hauptkreis des anderen mit seinem Perspectivitätscentrum; zwei Paare von homologen Hauptpunkten und irgend eines der Perspectivitätscentra, etc.

Von diesen Elementen werden wir ausschliesslich das Recht der beliebigen Wahl von K'_2, s' und a, b, c in Anspruch nehmen, indem wir die zu reducirenden reellen Kegelschnitte und Kegelschnittbüschel, deren Eigenschaften untersucht und für deren Elemente Constructionen angegeben werden sollen, zum ersten Systeme rechnen. Für die Constructionen sind K'_2 und s' nur als sogenannte „Hilfselemente" zu betrachten. Die Hauptpunkte a', b', c' werden dann als Schnittpunkte der durch s' beziehlich zu den Seiten (bc), (ca), (ab) des gegebenen Hauptdreieckes parallel gezogenen Geraden mit K'_2 erhalten.

Wegen der perspectivischen Beziehung zwischen den Hauptkreisen und der unendlich weiten Geraden folgt die für ihre Anwendung wichtige Eigenschaft der Verwandtschaft: Solange in einem Systeme der Hauptkreis mit seinem Perspectivitätscentrum fest ist, ändern sich auch nicht die den unendlich weiten Punkten des anderen Systemes entsprechenden Punkte auf ihm, wie auch a, b, c gewählt sein mögen.

Zunächst ergibt sich hieraus, dass wenn die Hauptpunkte a, b, c beliebig auf einem Kegelschnitte M_2 gewählt werden, das Bild von M_2 für unsere Verwandtschaft in Bezug auf die festen Elemente s' und K'_2 immer dieselbe Gerade M', die Verbindungslinie der seinen Asymptotenrichtungen entsprechenden Punkte bleibt. Zu jedem Kegelschnitte der Ebene gehört eine solche Gerade in Bezug auf K'_2 und s', die wir sein Geradenbild bezüglich derselben nennen wollen.

Das Geradenbild eines Kegelschnittes M_2, welcher durch 5 Punkte a, b, c, d, e gegeben ist, erhält man am einfachsten, wenn drei Punkte von den gegebenen als Hauptdreieck (a, b, c) gewählt, hiedurch die Hauptpunkte a' und b' mittelst K'_2 und s' nach früheren Regeln bestimmt und für d und e die entsprechenden d' und e' mit Hilfe der Fundamentalstrahlen (ad)—(bd) fixirt werden. $(d'e')$ ist die gesuchte Gerade M', welche in ihren Schnittpunkten e' und f' mit K'_2 die Bilder der Asymptotenrichtungen von M_2 gibt, so dass die Strahlen $(s'e')$ und $(s'f')$ diese enthalten.[1]

[1] Man bemerkt, dass die Verwandtschaft die gewöhnliche Construction für die Asymptotenrichtungen wiedergibt.

Bleibt das Hauptdreieck (a, b, c) auf M_2 fest, so stehen die Punkte desselben mit denen von M' in einer projectivischen Beziehung, so dass er auf M' punktweise abgebildet ist; weil nun die Gegenpunkte (diametral gegenüberliegende) eines Kegelschnittes auf ihm eine Involution bilden, deren Doppelpunkte seine unendlich weiten Punkte e, f sind, so folgt, dass die Punktepaare auf M', welche e' und f' harmonisch trennen, die Bilder jener Gegenpunkte sind.

Diese Bemerkung ermöglicht folgende einfache Construction für den Mittelpunkt eines durch 5 Punkte a, b, c, d, e gegebenen Kegelschnittes M_2: Man construirt nach früheren sein Geradenbild M' und sucht zu einem der Punkte d', e' z. B. zu d' den Punkt d_1' auf M', welcher zu ihm einen conjugirten Pol bezüglich des Hauptkreises K'_2 bildet. d_1' ist dann das Bild des zu d gehörigen Gegenpunktes d_1, welcher durch die einfache Construction mittelst der Fundamentalstrahlen gefunden werden kann. Der Halbirungspunkt der Strecke $\overline{dd_1}$ ist der gesuchte Mittelpunkt u von M_2.

Die Richtüngen von conjugirten Durchmessern eines Kegelschnittes M_2 bilden auf der unendlich weiten Geraden eine Punktinvolution, deren Doppelpunkte seine unendlich weiten Punkte e, f sind. Demzufolge bilden auch die diesen Richtungen entsprechenden Punkte auf K_2' ein involutorisches Punktsystem mit den Doppelpunkten e' und f'. Das Centrum dieser Involution ist daher der Pol μ' von M', der ihr in Bezug auf K'_2 zugehört. Den Axenrichtungen müssen Gegenpunkte auf K'_2 entsprechen, weil die imaginären Kreispunkte Doppelpunkte sind und die Axenrichtungen mit ihnen auf der unendlich weiten Geraden ein harmonisches System bilden. Bezeichnet also o' den Mittelpunkt von K_2', so sind die Schnittpunkte der Geraden $(\mu'o')$ mit K_2' die Bilder der Axenrichtungen von M_2; $(\mu'o')$ steht aber nach bekannten Kreissätzen auf M' senkrecht, wodurch die Construction der Axenrichtungen eines durch 5 Punkte gegebenen Kegelschnittes sich folgendermassen angeben lässt: Man fällt von o' auf sein Geradenbild M' eine Senkrechte, welche K_2' in t' und u' schneidet; die Geraden $(s't')$ und

$(s'u')$ enthalten die gewünschten Richtungen $t\infty$ und $u\infty$ der Axen von M_2.

Den Tangenten, welche von einem Punkte p an M_2 gelegt werden können, entsprechen die zwei Kegelschnitte, welche durch (a', b', c', p') hindurch gehen und M' berühren. Je nachdem dieses Kegelschnittspaar reell oder imaginär ausfällt, ist p ein äusserer oder innerer Punkt in Bezug auf M_2. Unter solchen Kegelschnitten M_2' in dem Netze (a', b', c'), welche M' berühren, gibt es je zwei, welche durch t' und u' hindurchgehen; sie entsprechen den vier Scheiteltangenten von M_2 und geben in ihren Berührungspunkten mit M' die Bilder je zweier gegenüberliegenden Scheitel von M_2. Den Punkten auf M', welche das eine oder das andere Paar dieser Berührungspunkte harmonisch trennen, entsprechen die bezüglich der Haupt- oder Nebenaxen symmetrisch gelegenen Punkte auf M_2.

Eine Gerade M' bildet bezüglich s' und K'_2 wegen der mannigfaltigen Wahl von (a, b, c) das Bild unendlich vieler Kegelschnitte mit denselben unendlich weiten Punkten. Das Axenverhältniss und die diesem äquivalente num. Excentricität derselben hängt natürlich von der Lage der Geraden M' ab. Die Art der Abhängigkeit zeigen folgende, aus der Construction der Asymptotenrichtungen sich sofort ergebenden Formeln, in welchen $\overline{a}$ die halbe Länge der ersten, $\overline{b}$ die halbe Länge der zweiten Axe bezeichnet (wo b^2 für reelle Ellipsen $< a^2$, für Hyperbeln negativ ist) und $\overline{d}$ die Entfernung des Mittelpunktes o' von M', $\overline{r}$ die Länge des Halbmessers von K'_2, $\hat{\beta}$ den spitzen oder stumpfen Asymptotenwinkel $(e'\hat{s'}f')$, n das Axenverhältniss, ε die numerische Excentricität bedeutet.

Wegen der durch $tg^2\beta/2 = -\frac{b^2}{a^2}$ ausgedrückten Beziehung zwischen dem Asymptotenwinkel und dem Axenverhältnisse, wegen der Gleichheit: cos β (als cosinus eines Peripheriewinkels von $K'_2) = \pm\frac{d}{r}$ und aus der Definitionsgleichung $-n^2 = -\frac{b^2}{a^2}$ für das Axenverhältniss folgt, dass $-n^2 = \frac{r \mp d}{r \pm d}$, d. h. die Quadrate der Axenverhältnisse aller jener Kegelschnitte M_2 sind die zwei Theilverhältnisse des Fusspunktes

h_1 der von o' auf ihr Geradenbild M' gefällten Senkrechten in Bezug auf $t'u'$ oder $u't'$. ε, die numerische Excentricität aber wird wegen ihrer Definitionsgleichung

$$+\sqrt{1-n^2} \text{ durch } +\sqrt{\frac{2r}{r\pm d}}$$

ausgedrückt.

Ist $d > r$, so sind M_2 Ellipsen und je nachdem sie reell oder imaginär sind, ihre numerische Excentricität durch

$$\sqrt{\frac{2r}{r+d}} \text{ und } \sqrt{\frac{2r}{r-d}}$$

eindeutig gegeben. Für $d < r$ sind M_2 Hyperbeln, und je nachdem ihre numerische Excentricität durch

$$\sqrt{\frac{2r}{r+d}} < \sqrt{2} \text{ oder } \sqrt{\frac{2r}{r-d}} > \sqrt{2},$$

das absolute Quadrat ihres Axenverhältnisses daher durch

$$\frac{r-d}{r+d} \text{ oder } \frac{r+d}{r-d}$$

bestimmt ist, sollen sie spitze oder stumpfe Hyperbeln genannt werden, weil sie sich beziehlich in dem spitzen oder stumpfen Winkelraume ihres Asymptotenwinkels erstrecken.

Die Kegelschnitte, welche durch Verschiebung jener, einer Geraden M' entsprechenden ähnlich gelegenen Kegelschnitte entstehen, werden ähnliche genannt. Die Axenverhältnisse n, n' und numerische Excentricitäten ε, ε' zweier ähnlichen Kegelschnitte stehen daher in der Beziehung $n^2 = n'^{\pm 2}$ respective $(1-\varepsilon^2) = (1-\varepsilon'^2)^{\pm 1}$. Je nachdem für die Beziehung zweier ähnlicher Kegelschnitte das positive oder negative Zeichen giltig ist, sollen sie eigentlich oder uneigentlich ähnliche genannt werden. Reelle ähnliche Ellipsen sind einander immer eigentlich ähnlich, reelle ähnliche Hyperbeln können auch uneigentlich ähnlich sein, die eine kann spitz sein, während die andere stumpf ist. Die Geradenbilder

ähnlicher Kegelschnitte in Bezug auf s' und K'_2 müssen, wie aus den Formeln unmittelbar hervorgeht, dieselbe Entfernung von o' haben, und umgekehrt, wenn dies der Fall ist, sind sie einander ähnlich.

Durch die reellen Elemente M', K_2', s' und a', b', c', wenn die noch unbestimmt gelassenen Hauptpunkte a, b, c als reell gefordert werden, ist die Excentricität von den unendlich vielen entsprechenden M_2 schon eindeutig bestimmt. Für die ganz ausserhalb des Hauptkreises K_2' gelegenen Geraden M' ist das nach Früherem klar.

Um aber auch die Lagen von M' innerhalb K_2' angeben zu können, für welche M_2 eine spitze und für welche er eine stumpfe Hyperbel wird, müssen wir darauf Acht haben, dass M' den Hauptkreis K'_2 in zwei Bögen $(e'f')$ theilt, von denen der kleinere der spitzen, der grössere der stumpfen Strecke (ef) auf der unendlich weiten Geraden (wobei wir unter diesen, hiemit in die neuere Geometrie — meines Wissens — zuerst eingeführten Begriffen ein Continuum von Richtungen verstehen, welche in einem durch zwei auf einander nicht senkrecht stehende Geraden gebildeten spitzen (kleineren), respective stumpfen (grösseren) Segmente enthalten sind), ausgeschnitten von M_2, entspricht. Bei einer spitzen Hyperbel liegt nämlich der spitze, bei einer stumpfen die stumpfe Strecke innerhalb derselben. Wir brauchen daher nur von den zwei Bögen $(e'f')$ denjenigen herauszufinden, dessen Punkte x' mit a', b', c' Kegelschnittbüschel bestimmen, durch deren Elemente aus M' eine Involution mit imaginären Doppelpunkten ausgeschnitten wird. Dieser Bogen entspricht dann dem inneren Theile der unendlich weiten Geraden in Bezug auf die Hyperbel, und je nachdem er weniger oder mehr als π beträgt, ist die Hyperbel spitz oder stumpf. Welcher der Bögen diese Eigenschaft besitzt, kann man von der Lage der Geraden M' zwischen a', b', c' unschwer erkennen. Dieselbe kann nur von zweierlei Art sein: entweder liegen alle drei Hauptpunkte a', b', c' auf demselben der Bögen $(e'f')$, oder aber zwei liegen auf dem einen, der dritte auf dem andern. Liegen alle drei auf demselben Bogen, so hat der andere die gesuchte Eigenschaft, weil seine Punkte x' mit c' verbunden solche Geraden geben, welche M' innerhalb des Hauptkreises K'_2 schneiden, während $(a'b')$, die

Gegenseite von der Geraden $(x'c')$ für das vollständige Viereck $(a'b'c'x')$, welche mit diesem auch ein Element des Kegelschnittbüschels $(a'b'c'x')$ bildet, M' ausserhalb des Kreises K'_2 trifft, so dass das Paar (e', f') der erwähnten Involution von dem eben erhaltenen Paare getrennt wird, und die Involution imaginäre Doppelpunkte besitzt. Liegen nur zwei Hauptpunkte auf einem Bogen, so hat dieser die gewünschte Eigenschaft, denn die Verbindungslinie jener zwei Hauptpunkte schneidet M' ausserhalb K'_2, während die Punkte des Bogens, mit dem auf dem anderen Bogen enthaltenen Hauptpunkte verbunden, Strahlen erzeugen, welche M' innerhalb K'_2 treffen, so dass die so erhaltenen Involutionen wirklich wieder imaginäre Doppelpunkte erhalten.

Aus diesen Betrachtungen folgt nun ein Kriterium für die Art einer Hyperbel M_2, wenn ihr Geradenbild M' und die Bilder a', b', c' von den Richtungen eines ihr eingeschriebenen reellen Dreieckes bekannt sind: Ist derjenige unter den Bögen $(e'f')$, welche von M' aus K'_2 ausgeschnitten werden, welcher eine gerade Anzahl der reellen Hauptpunkte a', b', c' enthält, kleiner als π, so ist die Hyperbel M_2 spitz, ist er hingegen grösser als π, so ist sie stumpf.[1]

Ganz dasselbe Kriterium gilt auch, wenn a', b' conjugirt imaginär sind, c' aber das reelle Bild der Richtung ist, welche auf der reellen Verbindungslinie der conjugirt imaginären Punkte a, b von M_2, und daher ausserhalb dieser Hyperbel liegt.

Aus dem Kriterium folgt auch unmittelbar, dass auf demjenigen der Bögen $(e'f')$, welcher eine gerade Anzahl reeller Hauptpunkte trägt, auch derjenige unter den Punkten t' und u' enthalten ist, welcher die innerhalb der Hyperbel gelegene Richtung der ersten Axe darstellt, während der andere die Richtung der zweiten Axe gibt.[2]

---

[1] Diesem Kriterium ist der Satz äquivalent: Von den Seiten eines der Hyperbel eingeschriebenen Dreieckes hat immer eine gerade Anzahl ihre Richtungen innerhalb derselben.

[2] Für die Ellipse kann ein solches Merkmal der ersten und zweiten Axe erst später angegeben werden.

Es folgt hieraus auch das Resultat, dass das Quadrat des Axenverhältnisses $\frac{b^2}{a^2}$ eindeutig durch das Theilverhältniss von h_1 in Bezug auf t' und u' gegeben ist, wenn von diesen der, der ersten Axenrichtung entsprechende als erster Grundpunkt angenommen wird.

II.

Bevor ich zur Reduction des Kegelschnittbüschels schreite, soll der Begriff harmonisch conjugirter Kegelschnitte eingeführt werden. So sollen solche genannt werden, deren Geradenbilder in Bezug auf dieselben Elemente s' und K'_2 conjugirte Polaren bezüglich K'_2 bilden, die also (die conjugirten Kegelschnitte nämlich) die Eigenschaft haben, dass die Asymptotenrichtungen des einen Richtungspaare von conjugirten Durchmessern des andern sind. Aus der Definition folgt: die zur Ellipse gehörigen reellen conjugirten Kegelschnitte sind sämmtlich Hyperbeln; aber das Umgekehrte gilt natürlich nicht. Dem Kreise, dessen Geradenbild die unendlich weite Gerade ist, sind Kegelschnitte conjugirt, deren Bilder Durchmesser von K'_2 bilden, d. h. gleichseitige Hyperbeln. Sind die Geradenbilder M', N' zweier conjugirten Kegelschnitte M_2, N_2 bezüglich der festen Elemente s' und K'_2 parallel, so haben sie nach früheren dieselben Axenrichtungen, und weil die Asymptoten eines Kegelschnittes in Bezug auf seine Hauptaxen symmetrisch liegen, bilden die conjugirten Durchmesser eines von ihnen, welche mit den Asymptoten des anderen dieselben Richtungen besitzen, gleiche Winkel mit seinen Axenrichtungen; die Längen dieser conjugirten Durchmesser sind daher einander gleich. 2 conjugirte Kegelschnitte mit denselben Axenrichtungen haben also die Eigenschaft, dass die Asymptoten des einen mit den gleichen conjugirten Durchmessern des andern dieselben Richtungen besitzen. Solche conjugirte Kegelschnitte bildet jeder Kreis mit jeder gleichseitigen Hyperbel. Nach früher abgeleiteten Formeln ist das Quadrat des Axenverhältnisses für M_2 und N_2 das Theilverhältniss von den Fusspunkten h_1, h_2 der durch o' hindurchgehenden, auf ihre Bilder M' und N' zugleich senkrecht

stehenden Geraden in Bezug auf die Schnittpunkte t', u' dieser Senkrechten mit K'_2. h_1, h_2 trennen aber die Punkte t', u' harmonisch, weil M', N' conjugirte Polaren bezüglich K'_2 und parallel sind. Ihre Theilverhältnisse in Bezug auf t' und u' haben also dieselben oder die reciproken Werthe, je nachdem derselbe unter den Punkten t' und u' als erster Punkt zu nehmen ist, oder nicht. Die Axenverhältnisse $n\,n'$ zweier solcher conjugirten Kegelschnitte mit denselben Axenrichtungen stehen also in der Beziehung: $n^2 = -n'^{\pm 2}$.

Aus der unendlich weiten Geraden wird, wie aus jeder, durch die Kegelschnitte eines Büschels[1] eine Involution ausgeschnitten. Nach Früherem folgt hieraus, dass wie auch bei festen s' und K'_2 (a, b, c) gewählt werden, wenn wir sogar das Hauptdreieck bei jedem Elemente des Kegelschnittbüschels variiren lassen, das ganze Bild des Kegelschnittbüschels jedenfalls auf dem Hauptkreise K'_2 eine Punktinvolution ausschneiden wird. Setzt man das Hauptdreieck auf die zu projicirenden Kegelschnitte, aber bei jedem derselben wieder ganz beliebig, so wird sich jeder Kegelschnitt des Büschels als Gerade darstellen, welche K'_2 in einem Paare der Involution schneidet. Alle diese Geraden schneiden sich daher in dem Centrum k der erwähnten Involution; und weil auch jedem Strahle, der durch k geht, ein ganz bestimmter Kegelschnitt des Büschels entsprechen muss, können wir sagen: das Bild des Kegelschnittbüschels ist ein Strahlenbüschel.

Wählt man unter den vier Grundpunkten des Kegelschnittbüschels die drei Hauptpunkte a, b, c für die Projection aller Elemente des Kegelschnittbüschels und zwar so, dass entweder alle drei Hauptpunkte a, b, c reell oder wenigstens zwei von ihnen imaginär seien, so ist nun bei fixen s' und K'_2 der für die betrachteten reellen Kegelschnittbüschel immer reelle Scheitel k des Strahlenbüschels in der einheitlich gewordenen Projection das Bild des vierten, nicht dem Hauptdreicke angehörigen Grundpunktes d.

---

[1] Den Fall, wo zwei der Grundpunkte für das Büschel im Unendlichen liegen, schliessen wir von der Untersuchung aus.



In dem Strahlenbüschel k gibt es je zwei Strahlen, welche dieselbe Entfernung von o' haben. Nach Früherem folgt hieraus: Die Kegelschnitte in einem Büschel ordnen sich zu Paaren von einander ähnlichen Kegelschnitten, zu denen auch die zwei Parabeln $T_2^1 T_2^2$ gehören, deren Bilder die von k an K'_2 gelegten Tangenten sind. Die Geradenbilderpaare dieser ähnlichen Kegelschnitte bilden in k eine Strahleninvolution, deren Doppelstrahlen $(ko') = Q'$ und die in k auf Q' senkrecht stehende Gerade P' sind; sie entsprechen den zwei Kegelschnitten des Büschels, die mit ihren ähnlichen zusammenfallen. Dem ersten Strahle Q' entspricht die gleichseitige Hyperbel Q_2 des Büschels. Welche Bedeutung aber der dem Strahle P' entsprechende Kegelschnitt P_2 noch ausserdem, dass er mit seinem ähnlichen zusammenfällt, besitzt, wird gleich gezeigt werden. Bezeichnet φ den Winkel, welchen ein Strahl M' des Büschels k mit Q' bildet und D die Strecke $\overline{(o'k)}$, so ist nach früheren die numerische Excentricität des entsprechenden Kegelschnittes M_2, wenn wir die Lage seines Bildes in Bezug auf a', b', c' gar nicht in Rechnung bringen, ausgedrückt durch $+\sqrt{\frac{2r}{r \pm D \sin\varphi}}$. Aus dieser Formel ergibt sich nun, dass, wenn $D > r$, für $\varphi = \frac{\pi}{2}$ der Kegelschnitt unter den vorkommenden reellen Ellipsen von der kleinsten Excentricität ist, er kommt dem Kreise am nächsten, und wenn $D < r$, so differirt für $\varphi = \frac{\pi}{2}$ die Excentricität des Kegelschnittes am meisten von $\sqrt{2}$ d. h. von der Excentricität der gleichseitigen Hyperbel.

Der noch ausser der gleichseitigen Hyperbel Q_2 mit seinem ähnlichen Kegelschnitte zusammenfallende P_2 des Büschels hat also die Eigenschaft, dass er, je nachdem k ein äusserer oder innerer Punkt bezüglich K'_2 ist, dem Kreise unter allen reellen Kegelschnitten des Büschels am nächsten, respective von der gleichseitigen Hyperbel am weitesten steht. Die Construction seines Geradenbildes ist schon oben angegeben worden.

Weil die Strahlen von k sich zu Paaren von conjugirten Polaren in Bezug auf K'_2 ordnen, reihen sich ferner die Kegelschnitte eines Büschels zu Paaren von harmonisch conjugirten Kegelschnnitten, zu denen auch das Paar $P_2 - Q_2$ gehört; die zwei Parabeln sind sich selbst conjugirt. Die Asymptotenrichtungen von Q_2 sind somit die Axenrichtungen von P_2. Solange k im Endlichen bleibt, entspricht wie jedem Kegelschnitte des Büschels, so auch den einander conjugirten, eine andere Richtung der Axen; sie bilden daher nicht die besondere Gattung von conjugirten Kegelschnitten, deren wir früher Erwähnung thaten. Liegt aber k auf der unendlich weiten Geraden, d. h. ist P_2 ein Kreis, so gibt k ein Parallel-Strahlenbüschel und wie alle Kegelschnitte des Büschels, so haben auch die conjugirten dieselben Axenrichtungen, und es gelten für sie die einfachen Beziehungen, die wir für solche conjugirte Kegelschnitte früher aufgestellt haben. Fällt k in den Mittelpunkt o' von K'_2, so fallen alle Kegelschnitte des Büschels mit ihren ähnlichen zusammen, alle sind sie gleichseitige Hyperbeln und bilden sämmtlich zugleich die Kegelschnitte P_2 und Q_2 des Büschels; die Asymptotenrichtungen eines jeden sind die Axenrichtungen seines conjugirten.

Für die Construction ähnlicher und conjugirter Kegelschnitte des Büschels ist der Satz von Bedeutung, dass die Paare derselben — wie aus jedem durch drei Grundpunkte des Kegelschnittbüschels gehenden Kegelschnitte — so auch aus einem solchen Kreise eine Involution ausschneiden.

Für die ähnlichen Kegelschnitte hat diese Involution auf dem Kreise ein unendlich weites Centrum, weil die Doppelpunkte derselben Gegenpunkte auf dem Kreise sind: die Schnittpunkte dieses mit P_2 und Q_2.

Was die Änderung in den Axenrichtungen bei Veränderung der Kegelschnitte überhaupt betrifft, so ist zu bemerken, dass wenn die Bilder zweier Kegelschnitte sich in ihrer Richtung um den Winkel α unterscheiden, ist die Differenz ihrer Axenrichtungen $\frac{\alpha}{2}$.

In jedem reellen Kegelschnittbüschel gibt es drei degenerirte Kegelschnitte, unter denen entweder alle drei reell sind oder

nur einer, je nachdem unter den vier Grundpunkten imaginäre nicht vorkommen oder enthalten sind. Ihre Bilder werden als Verbindungslinien von a', b', c' erhalten. Sowohl aus den allgemeinen Eigenschaften der Functionen als auch durch die oben für die Art einer Hyperbel angegebenen Kriterien kann bewiesen werden, dass ein Übergang von einer spitzen[1] zu einer stumpfen Hyperbel in dem Büschel immer und nur durch die degenerirten Kegelschnitte und durch die gleichseitige Hyperbel hindurch geschieht und dass dieser Übergang ausbleibt, wenn die gleichseitige Hyperbel mit einem degenerirten Kegelschnitte zusammenfällt. Wir wollen den Beweis in der zweiten Art und zwar für alle reelle Kegelschnittbüschel zugleich führen, was uns dadurch möglich geworden ist, weil das Kriterium für die Art einer Hyperbel, wie es durch die imaginären Punkte a', b', und den reellen Punkt c', der das Bild einer ausserhalb der Hyperbel gelegenen Richtung darstellt, geschieht, sich identisch erwies mit dem Kriterium durch die reellen Punkte a', b', c'. Wird ein reeller Strahl um k herumgedreht, so wird nach dem Kriterium jedenfalls allen Lagen dieses Strahles, in welchen er innerhalb von K'_2 zur selben Seite von Q' liegt und eine gleiche Anzahl der reellen Hauptpunkte aus K'_2 noch vor (und hinter) sich hat, Hyperbeln derselben Art entsprechen. Die Anzahl der Hauptpunkte, die der Strahl vor und hinter sich hat, kann sich aber natürlich nur dadurch ändern, dass er einen solchen Hauptpunkt überschreitet; dann vermehrt sich immer die Anzahl der zurückgelassenen Hauptpunkte um 1 und um ebensoviel verringert sich die Anzahl der noch zu überschreitenden: aus einer ungeraden Anzahl von überschrittenen wird eine gerade und umgekehrt. Geht der gedrehte Strahl durch Q' hindurch, so ändert sich im Allgemeinen die Anzahl der zurückgelassenen Hauptpunkte wohl nicht, aber der Bogen, den er auf K'_2 schon überschritten hat, wird grösser als π, während der noch zu überschreitende sich verringert (was wieder oben als der Strahl zur selben Seite von Q' blieb, nicht eintreten konnte). War also der zurückgelassene Bogen früher das Bild

[1] Oder von einer Parabel.

des äussern oder innern Theiles der unendlich weiten Geraden bezüglich der jeweiligen Hyperbel, so wird er es im Allgemeinen auch jetzt sein; es folgt daraus, dass auch durch die gleichseitige Hyperbel hindurch die spitzen und stumpfen Strecken der unendlich weiten Geraden ihre Rollen betreffs der Lage zu den Kegelschnitten des Büschels vertauschen. Dass im Falle, wo die gleichseitige Hyperbel degenerirt, der Übergang ausbleibt, folgt, wenn man die eben gezeigten Eigenschaften einer degenerirten und gleichseitigen Hyperbel zusammenfasst.

Aus dem nothwendigen Eintreffen dieser Übergänge kann geschlossen werden:

Bezeichnen H'_1, H'_2, H'_3 respective nur H'_1 die Bilder der reellen degenerirten Kegelschnitte in der Reihe, wie sie aufeinander folgen, wenn M' um k in der Richtung gedreht wird, in welcher von P' bis Q' die Mehrzahl der H'_1, H'_2, H'_3 überschritten werden kann, so lassen sich die Segmente, in denen die Geradenbilder der spitzen und die der stumpfen Hyperbeln liegen, folgendermassen angeben. *Alle Hyperbeln, deren Bilder M' in den durch kein Bild eines degenerirten Kegelschnittes unterbrochenen spitzen Winkelräumen $(P'\hat{}H'_1)$, $(P'\hat{}H'_3)$, $(Q'\hat{}H'_2)$, $(P'\hat{}Q')$ oder in dem nicht durch Q' unterbrochenen Winkelraume zwischen H'_2 und H'_3 liegen, sind von derselben Art, wie P_2, wenn diese eine Hyperbel ist, und immer spitze Hyperbeln, wenn P_2 eine Ellipse ist. Liegt dagegen ein Hyperbelbild M' in den andern Winkelräumen $(H'_1\hat{}H'_2)$, $(H'_3\hat{}Q')$, $(H'_1\hat{}Q')$, so ist die entsprechende Hyperbel von der entgegengesetzten Art, als P_2, wenn diese Hyperbel ist, und immer stumpf, wenn P_2 eine Ellipse ist.* Die Art von P_2 wird nach früheren Kriterien bestimmt.

Aus dieser Art der Vertheilung von spitzen und stumpfen Hyperbeln des Büschels folgt: Wenn H'^1_α, H'^1_β, H'^1_γ die Bilder der degenerirten Kegelschnitte in der Ordnung bezeichnen, dass (die Winkel) $(P'\hat{}H'^1_\alpha) < (P'\hat{}H'^1_\beta) < (P'\hat{}H'^1_\gamma)$ und H'^2_α, H'^2_β, H'^2_γ die Bilder der den degenerirten beziehlich ähnlichen bezeichnen, so können wir sagen: *diejenigen Kegelschnitte, deren Bilder in den nicht durch $H'^{\substack{1\\2}}_\alpha$, $H'^{\substack{1\\2}}_\beta$, $H'^{\substack{1\\2}}_\gamma$ und Q' unter-*

brochenen spitzen Winkelräumen $(P'\widehat{\,}H_\alpha^{\frac{1}{2}})$ oder $(H_\beta^{\frac{1}{2}}\widehat{\,}H_\gamma^{\frac{1}{2}})$ liegen, bilden mit ihren ähnlichen eigentlich, diejenigen aber, deren Bilder in den nicht unterbrochenen spitzen Winkelräumen $(H_\alpha^{\frac{1}{2}}\widehat{\,}H_\beta^{\frac{1}{2}})$ oder $(H_\gamma^{\frac{1}{2}}\widehat{\,}Q')$ enthalten sind, uneigentlich ähnliche Kegelschnitte.

Diese Betrachtung führt uns zu den Begriffen der symmetrischen und asymmetrischen Kegelschnittbüschel. Symmetrische sollen solche genannt werden, bei denen sich die Kegelschnitte nur zu eigentlich ähnlichen und asymmetrische jene, bei denen sie sich nur zu uneigentlich ähnlichen ordnen. Bei den ersteren muss Q_2, bei den letzteren P_2 ein degenerirter Kegelschnitt sein und die Bilder der übrigen zwei degenerirten müssen von o' gleichweit abstehen.

Die Richtung der grossen Axe für eine reelle Ellipse M_2, deren Geradenbild M' in Bezug auf K_2 und s' bekannt ist, kann nunmehr bestimmt werden, indem man M' als Element eines Parallelstrahlenbüschels $k\infty$ betrachtet, welchem bei festen, reellen auf M_2 gewählten Hauptpunkten a, b, c ein Kegelschnittbüschel entspricht, in welchem ein reeller Kreis enthalten ist. Sämmtliche Elemente dieses Kegelschnittbüschels haben dieselben Axenrichtungen, deren Bilder t' und u' nach früheren einfachen Regeln gefunden werden können. Für einen Theil dieser Kegelschnitte hat $(s't')$, für den andern Theil $(s'u')$ die Richtung der grossen Axe. Weil sowohl die Mittelpunkte, als auch die Brennpunkte jener Kegelschnitte sich continuirlich auf einer Curve bewegen, so dass jedem Punkte auf dem Orte der Mittelpunkte zwei reelle Punkte auf dem Orte der Brennpunkte entsprechen, welche mit jenem auf einer Geraden, auf der grossen Axe desjenigen Kegelschnittes liegen, zu welchem jener Punkt als Mittelpunkt gehört, folgt, dass ein Vertauschen der Rolle zwischen t' und u' nur dann möglich ist, wenn ein Mittelpunkt mit den entsprechenden reellen Brennpunkten zusammenfällt, was nur bei den degenerirten Kegelschnitten und bei dem Kreise stattfinden kann. Dass das Vertauschen der Rolle in diesem Falle auch wirklich stattfinden muss, folgt für die degenerirten Hyperbeln daraus, dass bei ihnen der Übergang von einer spitzen zu einer stumpfen Hyperbel nothwendig eintritt. Dann

ist schon eine Folge davon, weil durch die zwei Parabeln des Büschels hindurch ein solcher Tausch nicht stattfindet, dass für diejenigen Ellipsen des Büschels, deren Geradenbilder M' des Strahlenbüschels $k\infty$ näher zu t' als zu u' stehen, die Richtung der grossen Axe in $(s't')$, während in dem entgegengesetzten Falle dieselbe in $(s'u')$ enthalten ist. Es ist somit auch ersichtlich, dass durch den Kreis hindurch der Tausch auch nothwendigerweise eintrifft. Um also die Richtung der ersten Axe einer Ellipse zu bestimmen, braucht man nur von den einfach sich ergebenden Punkten t' und u' denjenigen zu fixiren, welcher der Geraden M' näher steht, und den fixirten mit s' zu verbinden. Die Richtung der Verbindungslinie ist die Richtung der gesuchten grossen Axe. Auch hier zeigt sich, wie früher für die Hyperbeln, dass das Quadrat des Axenverhältnisses für M_2 eindeutig durch das Theilverhältniss von h_1 in Bezug auf t' und u' gegeben ist, wenn unter diesen der der ersten Axenrichtung entsprechende als erster Grundpunkt angenommen wird.

Der Ort U_2 der Mittelpunkte der Kegelschnitte des Büschels hat die Axenrichtungen der zwei Parabeln $T_2^1 T_2^2$ des Büschels zu den Richtungen seiner Asymptoten. Die Berührungspunkte ε', φ' von T'_1, T'_2 mit K'_2 stellen seine unendlich weiten Punkte vor. Sein Geradenbild ist daher die Polare U' von k in Bezug auf K'_2. Es folgt: U_2 ist zu sämmtlichen Kegelschnitten des Büschels conjugirt; seine Asymptotenrichtungen sind die gemeinsamen Richtungspaare der conjugirten Durchmesser von allen Kegelschnitten des Büschels, und umgekehrt sind die Asymptotenrichtungen dieser Kegelschnitte die Richtungen von conjugirten Durchmessern für U_2. P_2 hat speciell mit U_2 die Axenrichtungen gemein, weil $U' \parallel P'$; sie bilden daher die besondere Art von conjugirten Kegelschnitten, die wir schon zweimal erwähnten deren Axenverhältnisse n n' in der Beziehung $n^2 = n'^{\pm 2}$ [1] stehen. Dass die gemeinsamen Richtungen von conjugirten Durchmessern für alle Elemente des Kegelschnittbüschels speciell

---

[1] Man vergleiche Kantor: „Metrische Formeln etc." Sitzungsberichte der kais. Akad. d. Wiss., Oct.-Heft 1878.

bei P_2 die Richtungen von einander gleichen conjugirten Durchmessern sind, folgt auch nach den früheren Untersuchungen solcher conjugirter Kegelschnitte.

Jedem Elemente M_2 des Kegelschnittbüschels gehört ein Mittelpunkt u auf U_2 zu. Bei einer bestimmten Wahl des Hauptdreieckes auf U_2 also gehört zu jedem Strahle M' des Büschels k ein Punkt u' der Geraden U', wenn u' das Bild von u bezeichnet. Die Punktreihe von U' ist mit dem Büschel k projectivisch. Den Strahlen T'_1, T'_2 entsprechen immer ε' und φ' auf U', weil die Mittelpunkte der Parabel mit ihren unendlich weiten Punkten zusammenfallen. Den durch die Hauptpunkte a, b, c für das Kegelschnittbüschel zu den gegenüberliegenden Seiten (bc), (ca), (ab) parallel gehenden Strahlen A_1, B_1, C_1 entsprechen beziehlich die Tangenten in a', b', c' an K'_2 gelegt. Die drei Parallelen A_1, B_1, C_1 bilden ein Dreiseit, durch dessen Ecken l_1, l_2, l_3 mit (a, b, c, d) drei Kegelschnitte bestimmt werden, deren Mittelpunkte beziehlich die Mitten von (bc), (ca), (ab) sind. Die Bilder dieser Kegelschnitte sind (kl'_1), (kl'_2), (kl'_3). Daraus ist zu schliessen, dass U_2 — wie bekannt — durch die Mitten aller sechs Seiten von (a, b, c, d) geht.

Die Mitten von (bc), (ca), (ab) bilden ein Dreieck, dessen Seiten zu jenen parallel sind. Wählen wir daher 1) diese Mitten als Hauptdreieck für die Projection von U_2, so fällt sein entsprechendes Hauptdreieck mit a', b', c' zusammen, denn die Elemente s' und K'_2 sind als fix zu betrachten. Die Schnittpunkte n'_1; n'_2; n'_3 von den Seiten $(b'c')$, $(c'a')$, $(a'b')$ mit U' sind die Bilder dieser Mitten für die neue Projection als Mittelpunkte von den Kegelschnitten (a, b, c, d, l_1), (a, b, c, d, l_2), (a, b, c, d, l_3). Bei dieser Wahl der Hauptpunkte auf U_2 entsprechen also für die projectivische Beziehung zwischen k und U' den drei Strahlen (kl'_1), (kl'_2), (kl'_3) die Punkte n'_1, n'_2, n'_3 auf U'. Aus der Construction folgt aber, dass n'_1, n'_2, n'_3 beziehlich die Pole von (kl'_1), (kl'_2), (kl'_3) bilden; daher entsprechen in diesem Falle allen Strahlen von k überhaupt ihre Pole auf U'. Dem Strahle Q' entspricht daher der unendlich weite Punkt von U'. Es folgt: der Mittelpunkt von Q_2 liegt mit den Mitten von (bc), (ca), (ab) auf einem Kreise, und hieraus wieder der Satz von dem gemeinsamen Schnittpunkte der vier Feuerbach'schen Kreise

eines vollständigen Viereckes. Werden 2) die Mitten der Seiten (ad), (bd), (cd) als Hauptpunkte für die Projection von U_2 bestimmt, so fällt aus demselben Grunde, wie früher, das entsprechende Hauptdreieck wieder mit a', b', c' zusammen. Die beziehlichen Schnittpunkte n'_1, n'_2, n'_3 von den Seiten $(b'c')$, $(c'a')$, $(a'b')$ mit U' sind jetzt die Bilder jener Mitten als Mittelpunkte. Die Bilder der Kegelschnitte aber, die sie als Mitttelpunkte besitzen, in denen also beziehlich d—a, d—b, d—c Gegenpunkte bilden, sind (kn'_1), (kn'_2), (kn'_3), weil nur diese Strahlen die Eigenschaft haben, dass ihre Schnittpunkte mit $(b'c')$ respective $(c'a')$ und $(a'b')$ conjugirte Pole zu k in Bezug auf K'_2 sind. In der projectivischen Beziehung zwischen den Elementen von k und U' entsprechen jetzt drei Strahlen (kn'_1), (kn'_2), (kn'_3) ihre Schnittpunkte n'_1, n'_2, n'_3 mit U', daher gehören zu allen Strahlen von k ihre Schnittpunkte mit U'. Dem Strahle P' also entspricht der unendlich weite Punkt von U': der Mittelpunkt von P_2 liegt mit den Mitten von (ad), (bd), (cd) auf einem Kreise. Hieraus der Satz vom vollständigen Vierecke: die vier Umkreise von den Mitten je dreier in einem Punkte concurrirenden Seiten desselben schneiden sich in einem Punkte, in dem Mittelpunkte des dem Kreise nächst respective von der gleichseitigen Hyperbel am weitesten stehenden Kegelschnittes unter allen, welche zu dem Vierecke gehören.[1]

Es mögen 3) die Mittelpunkte a_2, b_2, c_2 der drei degenerirten Kegelschnitte des Büschels (a, b, c, d) als Hauptpunkte für die Projection von U_2 gewählt werden. a_2, b_2, c_2 sind die Ecken des Polardreieckes von (a, b, c, d), durch welche also U_2 auch hindurchgeht (conique de neuf points). Die Ecken a'_2, b'_2 des entsprechenden Hauptdreieckes bilden, wie aus den harmonischen Eigenschaften des vollständigen Viereckes folgt, mit den Schnittpunkten von K'_2 durch (kc'), die Ecken a'_2, c'_2 mit den Schnittpunkten von K'_2 durch (kb'), die Ecken b_2', c_2' mit den Schnittpunkten von K'_2 durch (ka') harmonische Punktquadrupel auf K'_2, wenn a_2, b_2, c_2 beziehlich auf (bc), (ca), (ab) liegen und die weitere Bezeichnung den früheren consequent gedeutet wird.

[1] Auf einem ganz anderen Wege bewies diesen Satz Kantor. Man sehe: „Ueber das vollständige Viereck und das Kreisviereck“, Art. 15, Sitzungsber. der kais. Akad. d. Wiss., Juni-Heft 1878.

Die Schnittpunkte von $(b'_2c'_2)$, $(c'_2a'_2)$, $(a'_2b'_2)$, mit U' sind die Bilder von a_2, b_2, c_2, als Mittelpunkte der degenerirten Kegelschnitte, die beziehlich durch (ka'), (kb'), (kc') dargestellt werden. Aus der Construction folgt, dass jene Schnittpunkte beziehlich die Pole dieser drei Strahlen sind. Es entspricht daher bei dieser, wie bei der ersten Wahl der Hauptpunkte für U_2 jedem Strahle von k sein Pol auf U_2; dem Strahle Q' entspricht hier wie dort der unendlich weite Punkt von U': der Mittelpunkt der gleichseitigen Hyperbel Q_2, welche zu $(a; b; c; d)$ gehört, liegt mit den Mittelpunkten der degenerirten Kegelschnitte des Büschels auf einem Kreise. Hieraus der bekannte Satz von dem vollständigen Vierecke: der Umkreis des Polardreieckes geht auch durch den gemeinsamen Punkt der vier Feuerbach'schen Kreise, welche zum vollständigen Vierecke gehören. Nach einem Grundsatze der Projectivität folgt, dass den Bildern M'_1, M'_2 vom Büschel k, welche T'_1, T'_2 harmonisch trennen, Punkte u'_1, u'_2 auf U' entsprechen, welche ihrerseits die Punkte ε', φ', die den Strahlen $T'_1 T'_2$, zugeordnet sind, auch harmonisch trennen: Die Mittelpunkte u_1, u_2 der Kegelschnitte $M_{2,1}$ $M_{2,2}$ die wir conjugirte genannt haben, sind in jedem Kegelschnittbüschel Gegenpunkte auf U_2. Die Mittelpunkte von P_2 und Q_2 sind daher auch Gegenpunkte auf U_2[1]. Die Kegelschnitte, die den Strahlenpaaren $(kl'_1) - (kn'_1)$, $(kl'_2) - (kn'_2)$, $(kl'_3) - (kn'_3)$ entsprechen, sind, wie aus der Construction der letzteren folgt, auch conjugirte Kegelschnitte. Ihre Mittelpunkte, die Mitten je zweier Gegenseiten des vollständigen Viereckes (a, b, c, d) sind daher nach dem eben abgeleiteten Satze Gegenpunkte für U_2. Darin liegt begründet ein bekannter Satz: Die Verbindungslinien der Mitten von je zweien Gegenseiten eines vollständigen Viereckes gehen durch einen Punkt, den Mittelpunkt des dem Vierecke zugehörigen U_2.

Den Bildern M'^1, M'^2, welche P' und Q' harmonisch trennen, entsprechen Punkte $u'^1 u'^2$ auf U', welche wieder u'_P, u'_Q harmonisch trennen. Übertragen: Die Mittelpunkte $u^1 u^2$ der Kegelschnitte M^1_2, M^2_2, die wir ähnliche genannt haben,

[1] Siehe: Kantor: „Ueber das vollständige Viereck etc.“. Eine Spur des Satzes bemerkte ich im Artikel 4 dieser schönen Untersuchung.

bilden auf U_2 eine Involution, deren Doppelpunkte die Gegenpunkte u_P, u_Q sind, deren Centrum daher der unendlich weite Punkt von den Tangenten in u_P und u_Q ist. Aus dieser gesetzmässigen Vertheilung der Mittelpunkte auf U_2 ist zu schliessen, dass U_2 immer und nur dann ein degenerirter Kegelschnitt ist, wenn in dem Büschel eine degenerirte Parabel enthalten ist[1]; denn wäre U_2 degenerirt aber keine der Parabeln, so gäbe es so viele Kegelschnitte in dem Büschel, als Punkte auf U_2. Wegen des Doppelpunktes von U_2 müsste ausser T_2^1 und T_2^2 noch ein Kegelschnitt des Büschels mit seinem conjugirten zusammenfallen; dies geht aber nicht an, weil sonst alle Kegelschnitte des Büschels mit ihren conjungirten zusammenfallen müssten. Ist aber wenigstens eine der Parabeln degenerirt, so hat diese jeden Punkt einer Geraden, ihrer Mittellinie, zum Mittelpunkte; die zweite Gerade von U_2 enthält dann die Mittelpunkte der übrigen Kegelschnitte. U' ist das Bild von U_2 auch in Bezug auf a', b', c', daher können wir die Art von U_2 aus der Lage von U' in Bezug auf die Hauptpunkte a', b', c' leicht bestimmen.

III.

Die quadratische Verwandtschaft mit den imaginären Kreispunkten als Doppelpunkten ist besonders geeignet das Verhältniss der durch drei feste Punkte gehenden Kegelschnitte zu einander näher zu bestimmen und die Lage der Punkte zu erkennen, welche gewissen Forderungen bezüglich dieser Kegelschnitte genügen.

Den Punkten innerhalb von K'_2 entsprechen die Punkte, welche innerhalb des Hauptdreieckes (a, b, c) oder in den Räumen der Scheitelwinkel, welche den Dreieckswinkeln $(a\hat{c}b)$, $(b\hat{a}c)$, $(a\hat{b}c)$ gegenüber liegen, enthalten sind. Diese vier Räume des Dreieckes, welche dem Inhalte von K'_2 entsprechen, werden — nach Steiner — die hyberbolischen Räume des Dreieckes genannt, weil die in ihnen gelegenen Punkte mit den Ecken des

---

[1] Man vergl. Jacob Steiner's Vorlesungen über Synthetische Geometrie. II. pag. 323.

Dreieckes Kegelschnittbüschel mit P_2 Hyperbeln bestimmen, die übrigen Räume des Dreieckes, welche also sämmtlichen ausserhalb K'_2 gelegenen Punkten entsprechen, werden die elliptischen genannt, weil die Punkte in ihnen mit den Ecken des Dreieckes Kegelschnittbüschel mit P_2 Ellipsen geben. Die beiden Räume werden durch die Seiten des Dreieckes und durch die unendlich weite Gerade vermittelt: Die Punkte, welche sich auf diesen Übergängen befinden, definiren mit den Ecken des Dreieckes Kegelschnittbüschel mit P_2 Parabeln. Weil durch die vier Grundpunkte eines Kegelschnittbüschels sein P_2 eindeutig bestimmt ist, folgt ein Satz, der — meines Wissens — noch nicht als solcher ausgesprochen wurde: Wenn ein Punktquadrupel die Eigenschaft hat, dass einer der Punkte in den elliptischen oder hyperbolischen Räumen des durch die übrigen bestimmten Dreieckes liegt, so hat jeder Punkt dieselbe Lage bezüglich des durch die übrigen bestimmten Dreieckes, er ist beziehlich in dessen elliptischen oder hyperbolen Räumen gelegen.

Das Geradenbild M' einer Hyperbel wird durch die Bilder e', f' ihrer unendlich weiten Punkte in zwei Theile getrennt, von denen der eine innerhalb, der andere ausserhalb K'_2 liegt.

Es folgt: Jede Hyperbel liegt mit einem Zweige ganz in den elliptischen, mit dem andern ganz in den hyperbolischen Räumen eines jeden ihr eingeschriebenen Dreieckes; und zwar geht der Zweig, welcher eine ungerade Anzahl der Ecken besitzt, durch die elliptischen Räume des Dreieckes.

Die Hyperbelbilder des Strahlenbüschels k erfüllen den ganzen spitzen Winkelraum $(T'_1\hat{k}T'_2)$, welcher auch den ganzen Kreis K'_2 enthält, während alle Ellipsenbilder (wenn $\overline{ok} > r$ ist) den ganzen stumpfen Winkelraum $(T'_2\hat{k}T'_1)$ erfüllen, welcher Raum den Kreis K'_2 nur in zwei Punkten ε' φ' berührt. Dem ersten Winkelraume entspricht derjenige Theil der Ebene, welcher ausserhalb und innerhalb beider, durch a, b, c, d gehenden Parabeln liegt; dem zweiten entsprechen die übrigen Theile, welche die besonderen Segmente der zwei Parabeln genannt werden können im Gegensatze zu den ersteren, den gemeinsamen Segmenten. Die Punkte in den besonderen Seg-

menten der zwei zu vier Punkten gehörigen Parabeln bestimmen also[1] mit diesen vier Punkten Ellipsen, während die in den gemeinsamen Segmenten gelegenen Hyperbeln geben.

Dass hier das Punktquintupel bezüglich der Parabelpaare dieselbe Eigenschaft besitzt, welche früher ein Punktquadrupel bezüglich der Dreiecke gab, ist selbstverständlich.

Die Bilder sämmtlicher durch drei Punkte a, b, c gehenden degenerirten Kegelschnitte sind die Elemente der drei Büschel a', b', c'. Wenn wir daher nach den d-Punkten fragen, welche mit a, b, c Büschel bestimmen, für welche P_2 eine degenerirte Hyperbel ist, so braucht man nur den Ort der k-Punkte zu finden, welche die Eigenschaft haben, dass die Geraden (ka') oder (kb') und (kc') auf (ko') senkrecht stehen. Der Ort dieser k-Punkte besteht aber offenbar aus den drei Kreisen $(G'_{a'})$, $(G'_{b'})$, $(G'_{c'})$, welche beziehlich $(a'o')$, $(b'o')$, $(c'o')$ zu Durchmessern haben und daher den Kreis K'_2 beziehlich in a', b', c' berühren, sich aber in den Mitten von $(a'b')$, $(b'c')$, $(c'a')$ schneiden und ausser den imaginären Kreispunkten noch den gemeinsamen Punkt o' haben. Den Kreisen $G'_{a'}$ $G'_{b'}$ $G'_{c'}$ entsprechen nach den Grundsätzen der quadratischen Verwandtschaft Curven vierter Ordnung, welche beziehlich in die Geraden (bc), (ca), (ab) und in die Curven dritter Ordnung G_{3a}, G_{3b}, G_{3c} zerfallen. Die Curven dritter Ordnung G_{3a}, G_{3b}, G_{3c} schneiden die unendlich weite Gerade in den imaginären Kreispunkten und noch beziehlich in den Richtungen von (bc), (ca) und (ab), sie gehen durch den Höhenschnitt (das Bild von o') von (a, b, c) und beziehlich durch die Punkte b—c, c—a, a—b einfach, durch a respective b oder c aber doppelt. Unter diesen Doppelpunkten kann nur einer ein wirklicher sein und dieser auch nur dann, wenn (abc) ein stumpfes Dreieck bildet; sonst sind sie isolirt. Wir haben also das Resultat: der Ort der d-Punkte, welche mit den festen Punkten a; b; c Kegelschnittbüschel bestimmen, deren P_2 Elemente degenerirt sind, ist (C_{12}^{abc}) eine Curve zwölfter Ordnung, welche in drei Curven erster und in ebensoviele dritter Ordnung degenerirt.

[1] Wie bekannt ist.

Diese $C_{12}^{a,b,c}$ breitet sich natürlich nur in den hyperbolischen Räumen von (a, b, c) aus und theilt diese bei spitzem reellem Dreiecke a, b, c in 15, bei stumpfem in 17 reelle Segmente. Wenn wir diejenigen Theile der Ebene, welche zwischen G_{3a} und (bc) zwischen G_{3b} und (ca) zwischen G_{3c} und (ab), eventuell in den Blättern von G_{3a} respective G_{3b} oder G_{3c} liegen und nur je einen unendlich weiten Punkt einschliessen, beziehlich das Innere von G_{3a}, G_{3b} G_{3c} nennen wollen, so können wir wegen des Gesetzes der Continuität schliessen: Ist die Anzahl derjenigen Curven unter G_{3a}; G_{3b}; G_{3c}, in deren Innern ein Punkt d der hyperbolischen Räume enthalten ist, eine gerade (0, 2), so ist P_2 für $(abcd)$ eine spitze, ist sie hingegen eine ungerade (1, 3), so ist P_2 eine stumpfe Hyperbel.

Die Segmente von G_{12}^{abc} theilen sich daher in zwei Classen, die einen enthalten die Punkte, welche mit a, b, c spitze, die anderen diejenigen, welche mit denselben stumpfe P_2 bestimmen. Und zwar sind bei spitzen (a, b, c) 6 Segmente mit spitzen und 9 mit stumpfen P_2, während bei stumpfen (a, b, c) sieben Segmente spitze und zehn Segmente stumpfe P_2 geben.

Zu drei Punkten (a, b, c) gehören drei gleichseitige degenerirte Hyperbeln: die Seiten (bc), (ca), (ab) mit ihren Höhenlinien. Diese bilden also auch den Ort der Punkte, welche mit drei festen Punkten Kegelschnittbüschel mit degenerirten Q_2 geben.

Auf jeder Höhenlinie des Dreieckes (a, b, c) gibt es im Allgemeinen einen (bei gleichschenkligen Dreiecken auf der Höhenlinie der Basis unendlich viele) Punkt, nämlich der zu a, b, c bezüglich (bc), (ca), (ab) symmetrisch gelegene, welcher — wie auch jeder Punkt von den Seiten (bc), (ca), (ab) — mit a, b, c ein symmetrisches Kegelschnittbüschel bestimmt.

Ebenso gibt es, ausser den Punkten der Seiten (bc), (ca), (ab), noch auf G_{3a}; G_{3b}; G_{3c} ausser den imaginären Kreispunkten je zwei Punkte, welche mit a, b, c asymmetrische Kegelschnittbüschel bestimmen. Auf jeder der Curven G_{3a}, G_{3b}, G_{3c} liegen auch je zwei Punkte, welche mit a, b, c zugleich degenerirte Q_2 und degenerirte P_2 geben.

Wie C_{12}^{abc} für das Kegelschnittsnetz die Punkte verschiedenen Charakters trennt, so geben die Parabeln T_2^1, T_2^2 die degenerirten

Kegelschnitte H_1, H_2, H_3 und die gleichseitige Hyperbel Q_2 eines Punktquadrupels $(abcd)$ — zusammen wieder eine Curve zwölfter Ordnung — ein Mittel, die Segmente zu bestimmen, deren Punkte mit $(abcd)$ spitze und diejenigen, welche stumpfe Hyperbeln geben. Sie bieten es darum, weil, wie oben gezeigt wurde, bei diesen Grenzlinien der Übergang nothwendigerweise stattfindet, daher können die Segmente von den gemeinsamen Schnitten der zwei Parabeln auch ohne weiteres abwechselnd marquirt werden.

Es war schon andererseits gezeigt worden, dass U_2 nur dann ein degenerirter Kegelschnitt sein könne, wenn T_2^1 oder T_2^2 degenerirt ist; wir wollen aber dafür jetzt einen einfacheren und directeren Beweis geben.

Die Gerade U' ist, wie es sich zweimal erwies, auch in Bezug auf die Hauptpunkte a', b', c' das Bild von U_2. Damit dieser degenerirt sei, muss also U' entweder durch a' oder b' und c' hindurchgehen. Die Strahlenbüschel a', b', c' enthalten also für das Kegelschnittsnetz (a, b, c) sämmtliche U', welche degenerirten U_2 entsprechen. Weil nun k der Pol von U' ist, muss er auf den Tangenten von a', b', oder c' zu K'_2 gezogen, liegen, d. h. auf den Bildern der drei degenerirten Parabeln von (a, b, c). Qu. e. d.

Die Seiten (bc), (ca), (ab) und die durch a, b, c beziehlich zu jenen parallel gezogenen Strahlen A_1, B_1, C_1 bilden also den Ort der Punkte, welche mit a, b, c degenerirte U_2 bestimmen.

Die Ecken l_1, l_2, l_3 des Dreiseites A_1, B_1, C_1 geben mit (a, b, c) je zwei degenerirte Parabeln; die zwei Strahlen von U_2 enthalten in diesem Falle die unendlich vielen Mittelpunkte von T_2^1 T_2^2 und nur sein Doppelpunkt ist der Mittelpunkt aller übrigen Kegelschnitte des Büschels.

Die Punkte d in den hyperbolischen Räumen von (a, b, c) geben bekanntlich Ellipsen als U_2; mit den Punkten der elliptischen Räume von (a, b, c) verhält es sich aber, wie aus der Continuität, welche nur und immer auf (bc), (ca), (ab) und auf A_1, B_1, C_1 unterbrochen wird, und daraus zu schliessen ist, dass auf dem Umkreise von (a, b, c), welcher gleichseitige Hyperbeln als U_2 gibt, auch der Übergang von einer spitzen zu einer stumpfen Hyperbel als U_2 vermittelt wird, — folgendermassen:

Liegen dieselben in den hyperbolischen Räumen von $(l_1 l_2 l_3)$ aber nicht in dem Innern des Umkreises von (a, b, c), so bestimmen sie mit a, b, c spitze Hyperbeln als U_2; sind sie hingegen in den elliptischen Räumen von $(l_1 l_2 l_3)$ aber wieder nicht innerhalb des Umkreises von (a, b, c) gelegen, oder innerhalb dieses Umkreises wohl, aber in den hyperbolischen Räumen von $(l_1\, l_2\, l_3)$ enthalten, so geben sie stumpfe Hyperbeln als U_2. A_1, B_1, C_1 und der Umkreis von (a, b, c) theilt die elliptischen Räume vom Dreiecke (abc) in 18 Segmente, von denen je neun Punkte x gleichen Charakters bezüglich ihrer $U_2^{(abcx)}$ besitzen.

In symmetrischen Kegelschnittbüscheln sind die Mittelpunkte $u_p\, u_q$ von P_2 und Q_2 Scheitelpunkte auf U_2: weil u_q mit seinem benachbarten und mit den, bezüglich des Strahles $(u_p u_q)$ symmetrisch gelegenen Mittelpunkten der zwei noch ausser Q_2 degenerirten, einander ähnlichen Kegelschnitte auf einem Kreise liegen muss, dies aber nur dann möglich ist, wenn u_P daher auch u_Q Scheitelpunkt auf U_2 ist.

In asymmetrischen Kegelschnittbüscheln liegen $u_P u_Q$ mit den 2 Mittelpunkten der einander ähnlichen degenerirten Hyperbeln auf einem Kreise. Daraus kann gefolgert werden, dass u_P und u_Q in diesem Falle Scheitelpunkte für U_2 nicht sein können, es wäre denn U_2 ein Kreis oder degenerirt, oder es fielen die zwei ähnlichen degenerirten Kegelschnitte in Q_2 zusammen.

Zum Schlusse dieses Punktes soll der Begriff von vier eigentlichen Punkten für einen beliebigen Kegelschnitt eingeführt werden.

Ebenso, wie zu einem Punktquadrupel $(abcd)$ ein eindeutig bestimmter Kegelschnitt P_2 zugeordnet ist, so gehören einem jeden Kegelschnitte M_2 ganz bestimmte Punktquadrupel $(abcd)$ in einer dreifach unendlichen Anzahl an mit der Beschaffenheit, dass der durch $(abcd)$ bestimmte P_2 mit M_2 zusammenfällt; solche Punktquadrupel auf M_2 sollen seine eigentlichen Punktquadrupel genannt werden, weil sie — im Gegensatze zu Allen übrigen — ihn charakterisiren, ihm allein zukommen.

Werden a, b, c als Grundpunkte zur Projection auf M_2 beliebig angenommen und bezeichnet M' sein Bild in Bezug auf

K'_2, s', so ist offenbar der Treffpunkt k des von o' (Mittelpunkt von K'_2) auf M' senkrecht gefällten Strahles das Bild des Punktes d, welcher mit a, b, c ein eigentliches Punktquadrupel für M_2 bildet. k ist ein conjugirter Pol zum unendlich weiten Punkte $m'\infty$ von M' in Bezug auf K'_2 d. h. d ist der Gegenpunkt auf M_2 von dem vierten Schnittpunkte $d_1 = m$ des Umkreises (a, b, c) mit M_2: eine Construction des Punktes d, welcher mit a, b, c ein eigentliches Punktquadrupel für M_2 bildet.

Sind a, b, c, d eigentliche vier Punkte für M_2, so bildet auf ihm das aus ihren Gegenpunkten (a_1, b_1, c_1, d_1) bestehende Punktquadrupel auch ein eigentliches. Es folgt daraus, wenn darauf geachtet wird, dass jene Punktquadrupel geschlossen sind, dass auch $(a; b; c_1; d_1)$ $(a; c; b_1; d_1)$ $(a; d; b_1; c_1)$ $(b; c; a_1; d_1)$ $(b; d; a_1; c_1)$, $(c; d; a_1; b_1)$, je vier eigentliche Punkte für M_2 bilden und dass die Umkreise von (a, b, c), $(a_1 b_1 c)$, $(a b_1 c_1)$ und $(a_1 b c_1)$ sich in einem Punkte, in d_1 schneiden. Da der Mittelpunkt u von M_2 mit a, b, c ein vollständiges Viereck bildet, so gibt diese letzterwähnte Eigenschaft auch einen Satz vom vollständigen Vierecke.

Die Eigenschaften eines eigentlichen Punktquadrupels von M_2 sind identisch mit den Eigenschaften von vier Grundpunkten eines Kegelschnittbüschels bezüglich seines P_2.

Alle Punktquadrupel auf einem Kreise sind für ihn eigentliche. Von vier eigentlichen Punkten zu einer gleichseitigen Hyperbel ist jeder der Höhendurchschnitt des durch die übrigen bestimmten Dreieckes.

Specielle eigentliche Punktquadrupel bilden auf jedem Kegelschnitte die vier Fusspunkte der aus einem Punkte auf ihn gefällten Normalen, auf U_2 die Mittelpunkte der drei degenerirten Kegelschnitte mit u_P dem Mittelpunkte von P_2 etc.

Unter ähnlichen[1] Kegelschnittbüscheln wollen wir solche verstehen, bei denen die P_2-Kegelschnitte einander ähnlich sind.

[1] Durch die folgenden Erörterungen ist eine in Steiner's berühmten „Systematische Entwicklung etc.“ unter 39) gestellte Aufgabe grösstentheils gelöst. Auf das dort Geforderte einzeln einzugehen, überlasse ich dem freundlichen Leser.

Aus der Definition folgt, dass die Centra (k) der Strahlenbüschel, welche ähnlichen Kegelschnittbüscheln bezüglich der festen Elemente s' und K'_2 als Bilder entsprechen, dieselbe Entfernung von o' haben, dass daher zu den so definirten ähnlichen Kegelschnittbüscheln sowohl nur ähnliche Elemente als auch ähnliche Orte (U_2) für die Mittelpunkte ihrer Bestandtheile gehören. Zu drei Punkten a, b, c kann man im Allgemeinen unendlich viele Punkte d bestimmen, welche ähnliche P_2 geben. Damit P_2 zur selben Gattung gehöre, muss sein Bild P' (bezüglich s', K'_2, a, b, c) die Tangente desselben mit K'_2 concentrischen Kreises bleiben; jedem dieser Kreise entspricht eine Gattung von Kegelschnittbüscheln. $k = d'$ muss sich also auf einem solchen Kreise bewegen, damit, während d die entsprechende Curve beschreibt, das Kegelschnittbüschel seine Gattung behalte.

Jedem dieser K'_2 in den imaginären Kreispunkten berührenden Kreise entspricht in I., nach den Grundsätzen der quadratischen Verwandtschaft, eine Curve vierter Ordnung, die in den Punkten a, b, c Doppelpunkte besitzt und die unendlich weite Gerade in den imaginären Kreispunkten berührt.

Die Punkte auf dieser Curve geben also mit (abc) nur ähnliche Kegelschnittbüschel, d. h. P_2, sämmtlich mit dem fixen Hauptaxenverhältnisse $\left(\frac{b}{a}\right)^{+1}$ oder $(b/a)^{-1}$; desswegen soll diese $C_{4a,b,c,}$ oben mit dem numerischen Index $\left(\frac{b}{a}\right)^{+2} = n^2$ oder $(b/a)^{-2} = n^{-2}$ versehen werden, je nachdem $\left(\frac{b}{a}\right)^{+2}$ oder $(b/a)^{-2}$ seinem absoluten Werthe nach grösser als 1 ist, z. B. $C_{4abc}^{-3\cdot 12}$. — Durch die Punkte a, b, c und durch den Index oder durch noch einen Punkt ist $C_{4abc}^{n^2}$ bestimmt.

Weil sämmtliche P', als Bilder von ähnlichen P_2, den zu ihnen gehörigen, mit K'_2 concentrischen Kreis berühren, kann $C_{4(abc)}^{n^2}$ auch als Umhüllungscurve von allen, durch drei feste Punkte a, b, c gehenden, ähnlichen Kegelschnitten der Gattung n^2 aufgefasst werden.

$C_{4(abc)}^{n^2=+1}$ ist der Umkreis von (abc) selbst: durch drei Punkte geht nur ein Kreis. $C_{4(abc)}^{n^2=-1}$ besteht aus den isolirten Doppelpunkten a, b, c und aus dem Höhendurchschnitte des durch jene gebildeten Dreieckes: Alle durch drei Punkte gehenden gleichseitigen Hyperbeln haben vier Punkte gemein, bilden ein Kegelschnittbüschel. $C_{4(abc)}^{n^2=\infty}$ zerfällt in (bc), (ca), (ab) und die unendlich weite Gerade. Je nachdem n^2 negativ oder positiv ist, breitet sich $C_{4(abc)}^{n^2}$ nur in den hyperbolischen oder nur in den elliptischen Räumen von (abc) aus und soll selbst beziehlich **hyperbolisch** oder **elliptisch** genannt werden. Elliptische $C_{4(abc)}^{n^2}$ haben die reellen Punkte a, b, c immer als reelle und wirkliche Doppelpunkte und bestehen aus drei Blättern $(ab$ (ac) (bc) mit je zwei Zweigen, von denen der eine innerhalb, der andere ausserhalb des Umkreises von (abc) liegt.

Unter den mit K'_2 concentrischen Kreisen gibt es je einen, welcher beziehlich die Seiten $(b'c')$, $(c'a')$, $(a'b')$, berührt: zwischen den hyperbolischen $C_{4(abc)}^{n^2}$ ist je eine enthalten, die in den Punkten a, b, c Spitzen besitzt. Die betreffenden Curven seien $C_{4(abc)}^{-\nu_1^2}$ $C_{4(abc)}^{-\nu_2^2}$ $C_{4(abc)}^{-\nu_3^2}$ und zwar in der Reihenfolge, dass $\nu_1^2 > \nu_2^2 > \nu_3^2$, ν_1^2, ν_2^2, ν_3^2 sind ihrem Werthe nach den absoluten Quadraten (> 1 genommenen) der Axenverhältnisse von den degenerirten Kegelschnitten $(ab) - (ac)$; $(ba) - (bc)$; $(ca) - (cb)$ gleich.

Es folgt daraus, dass die hyperbolischen $C_{4(abc)}^{n^2}$, für welche n^2 seinem absoluten Werthe (n^2) nach grösser als ν_1^2 ist, in allen 3 reellen Punkten a, b, c reelle und wirkliche Doppelpunkte besitzen, diejenigen aber, für welche $(n^2) < \begin{cases} \nu_1^2 \\ \nu_2^2 \\ \nu_3^2 \end{cases}$ respective auch ν_2^2, ν_3^2 besitzen unter den Punkten a, b, c beziehlich einen, zwei oder alle drei als isolirte Doppelpunkte. Die Blätter (a), (b), (c) der wirklichen Doppelpunkte liegen in den Räumen der Scheitelwinkel von $(b\hat{a}c)$ $(a\hat{b}c)$ $(c\hat{b}a)$

Ist (abc) ein gleichseitiges Dreieck, so sind $C_{4(abc)}^{-\nu_1^2}$ $C_{4(abc)}^{-\nu_2^2}$ $C_{4(abc}^{-\nu_3^2}$ identisch und fallen mit der durch die drei Rückkehrpunkte a, b, c gehenden **Steiner**'schen **Hypocykloide** C_4^{III} zusammen.

(Die Mittelpunkte der durch drei Punkte a, b, c gehenden ähnlichen Kegelschnitte der Gattung n^2 erfüllen aus leicht ersichtlichen Gründen auch eine Curve vierter Ordnung, welche die unendlich weite Gerade in den imaginären Kreispunkten berührt und die Mitten a_3, b_3, c_3 der Seiten (bc), (ca), (ab) als Doppelpunkte besitzt; der Index dieser $C_{4(a_3, b_3, c_3)}$ ist natürlich $-n^2$, Somit folgt, dass die Steiner'sche Hypocykloide auch als Ort der Mittelpunkte aller Ellipsen mit dem Axenverhältnisse $\frac{1}{\sqrt{3}}$ betrachtet werden kann, welche durch die Ecken eines gleichseitigen Dreieckes hindurchgehen; die Mitten von den Seiten dieses Dreieckes sind die Spitzen der Hypocykloide.)

Das Bild derselben ist also in Bezug ihrer Spitzen a, b, c und der Elemente s' und K'_2 der, dem gleichseitigen Dreiecke (a, b, c) eingeschriebene Kreis mit dem Mittelpunkte o' und dem Halbmesser $\frac{r}{2}$. Dieser Kreis liefert offenbar eine einfache und wichtige Constructionsmethode der Steiner'schen Hypocykloide, als Punktcontinuum, wenn zwei ihrer Spitzen gegeben sind.

Für die Steiner'sche Hypocykloide, als $C^{n^2}_{4(abc)}$ ist $n^2 = -3$; ihre Zweige (bc), (ca), (ab) liegen beziehlich nur in dem Innern von G_{3a}, G_{3b}, G_{3c}, daher sind alle durch die Ecken des gleichseitigen Dreieckes (abc) gehenden Hyperbeln der Gattung $n^2 = -3$ einander eigentlich ähnlich, sie sind sämmtlich stumpfe Hyperbeln, die sich in einem Asymptotenwinkelraume von 120° ausbreiten. Die Steiner'sche Hypocykloide ist unter allen, wegen der Mannigfaltigkeit von (abc) und n^2 ∞^3 vielen Gattungen von hyperbolischen $C^{n^2}_{4(abc)}$ die einzige, welche in ihren Punkten mit (abc) nur eigentlich ähnliche P_2 bestimmt. Auf jeder hyperbolischen $C^{n^2}_{4(abc)}$ gibt es sechs Punkte, welche degenerirte Hyperbel der Gattung n^2 geben; sie theilen die $C^{n^2}_{4(abc)}$ in sechs Bögen, welche abwechselnd spitze und stumpfe Hyperbeln bestimmen. Für die Steiner'sche Hypocykloide fallen von diesen Punkten je zwei in einer Spitze derselben zusammen. Der Übergang bleibt daher aus.

Die Steiner'sche Hypocykloide kann daher definirt werden als Ort aller Punkte, welche mit den

festen Ecken eines gleichseitigen Dreieckes ähnliche Kegelschnittbüschel der Gattung $n_P^2 = -3$, d. h. $\varepsilon_P = +\sqrt{4}$ bestimmen, oder als Umhüllungscurve sämmtlicher durch die Ecken eines gleichseitigen Dreieckes gehenden Kegelschnitte der Gattung $n^2 = -3$: eine Definition, welche offenbar eine fundamentale Bedeutung hat.

Als Ergänzung möchte ich noch auf die Veränderung aufmerksam machen, welche P_2 und U_2 erleiden, wenn drei Grundpunkte abc des Kegelschnittbüschels fest bleiben und der vierte x sich auf einem durch diese festen Punkte gehenden Kegelschnitte M_2 bewegt; die $P_2^{(abcx)}$ umhüllen nämlich in diesem Falle im Allgemeinen eine Curve vierter Ordnung, welche a, b, c als Doppelpunkte besitzt und den Umkreis von (abc) berührt, während die $U_2^{(abcx)}$ ein Kegelschnittbüschel bilden (U' muss durch den Pol μ' von M' gehen, weil jene die Polare eines auf M' liegenden Punktes bleibt), deren Grundpunkte aus den Mitten a_3, b_3, c_3 der beziehlichen Seiten (bc), (ca), (ab) und aus dem Mittelpunkte d_3 von M_2 bestehen.

Bewegt sich x speciell auf einer gleichseitigen Hyperbel $Q_2^{(abc)}$, so bilden die $P_2^{(abcx)}$ auch ein Kegelschnittbüschel mit den Grundpunkten a, b, c und einem Punkte, welcher auf dem Umkreise (abc) zu dem vierten Schnittpunkte dieses mit $Q_2^{(abc)}$ diametral gegenüber liegt. Auch die Grundpunkte des Kegelschnittbüschels, welches die $U_2^{(abcx)}$ bilden, liegen in diesem Falle auf einem reellen Kreise, auf dem Feuerbach'schen Kreise $(a_3b_3c_3)$ von abc.

XXIV. SITZUNG VOM 20. NOVEMBER 1879.

Der Vorstand des Nassauischen Vereins für Naturkunde theilt der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften mit, dass dieser Verein am 20. December d. J. die Feier seines fünfzigjährigen Bestehens in Wiesbaden begehen wird.

Das c. M. Herr Prof. H. Leitgeb in Graz übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Das Sporogon von Archidium."

Das c. M. Herr Prof. Stricker übersendet eine Abhandlung des stud. med. Carl Koller unter dem Titel: „Beiträge zur Kenntniss des Hühnerkeimes im Beginne der Bebrütung".

Das w. M. Herr Prof. A. Winckler überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: „Über den letzten Multiplicator der Differentialgleichungen höherer Ordnung."

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Akademie, Kaiserlich Leopoldino-Carolinisch-Deutsche, der Naturforscher: Leopoldina. Heft XV. Nr. 19—20. Halle a. S., 1879; 4°.

Akademija Umiejętności w Krakowie: Sprawozdanie komysyi fizyjograficznej. Tom XII. W Krakowie, 1878; 8°.

— — Rozprawy i Sprawozdania z posiedzeń wydzialu matematyczno-przyrodniczego. Tom. V. W Krakowie, 1878; 8°.

Teoryja mechaniczno-chemiczna oparta na ruchach wirowych niedziałek przez Dr. Emila Czyrnianskiego. Krakow, 1876; 8°.

— — Zbiór Wiadomošci do Antropologii Krokowej. Tom III. Kraków, 1879; 8°.

— — Rocznik zarzadu. Rok 1878. W Krakowie, 1879; 8°.

— — Katalog. Rękopisou Biblioteki Universitetu Jagiellońskiego. Zeszyt 4. Krakow, 1879; 8°.

— — Literarische Mittheilungen und bibliographische Berichte über die Publicationen. Januar—März 1879. Krakau; 4°.

Apotheker-Verein, allgemeiner österr.: Zeitschrift nebst Anzeigenblatt. VII. Jahrgang. Nr. 32. Wien, 1879; 4⁰.

Association, the American for the advancement of Science: Proceedings. XXVIth Meeting. August, 1877. Salem, 1878; 8⁰.

Astronomische Nachrichten. Band 96, 1—4. Nr. 2281—2184. Kiel, 1879; 4⁰.

Becker, M. A.: Topographie von Niederösterreich. II. Band 6. Heft. Der alphabetischen Reihenfolge der Ortschaften 3. Heft. Wien, 1879; 8⁰.

Bureau, königl. statistisch-topographisches: Württembergische Jahrbücher für Statistik und Landeskunde. Jahrgang 1879. I. Band 1. Hälfte und II. Band 1. Hälfte. Stuttgart, 1879; 4⁰.

Central-Station, königl. meteorologische: Beobachtungen der meteorologischen Station im Königreiche Baiern. Jahrgang I. Heft 3. München, 1879; 4⁰.

Chemiker-Zeitung: Chemisches Central-Annoncenblatt. Jahrgang III. Nr. 43—46. Cöthen, 1879; 4⁰.

Copenhague, Universität: Description de Serres du Jardin botanique de l'Université. Publiée à l'occasion du quatrième Centenaire de l'Université en Juin 1879 par J. C. Jacobsen et Tyg. Rothe. Copenhague, 1879; fol.

Defresne: 1⁰ Considerations générales sur la digestion stomacale et la digestion duodénale. — 2⁰ L'acide du suc gastrique est-il le même dans le suc gastrique pur et le suc gastrique mixte? — 3⁰ Propriétés chimiques & physiologiqnes du suc pancréatique au sein du suc gastrique mixte.

Gesellschaft, deutsche chemische: Berichte. XII. Jahrgang. Nr. 16. Berlin, 1879; 8⁰.

— k. k. geographische in Wien: Mittheilungen. Band XXII. (n. F. XII). Nr. 10. Wien, 1879; 4⁰.

Institut royal grand-ducal de Luxembourg: Publications. Tome XVII. Luxembourg, 1879; 8⁰.

Kasan, Universität: Sitzungsberichte und Denkschriften. 1878. Nr. 1—6. Kasan, 1878; 4⁰.

Landwirthschafts-Gesellschaft, k. k. in Wien: Verhandlungen und Mittheilungen. Jahrgang 1879. Märzheft. Wien, 1879; 8⁰.

Militär-Comité, k. k. technisches und administratives: Mittheilungen über Gegenstände des Artillerie- und Genie-Wesens. Jahrgang 1879. 9. u. 10. Heft. Wien, 1879; 8°.

Nature. Vol. 21. Nr. 524. London, 1879; 4°.

Nederlandsch Gasthuis voor Ooglijders. XX. jaarlijksch Verslag. Utrecht, 1879; 8°.

Osservatorio de Collegio reale Carlo Alberto in Moncalieri: Bullettino meteorologico. Vol. XIV. Nrs. 2—6. Torino, 1879; 4°.

Reichsanstalt, k. k. geologische: Jahrbuch. Jahrgang 1879. XXIX. Band, Nr. 3. Juli, August und September. Wien; 4°.

— — Verhandlungen. Nr. 13. Wien, 1879; 4°.

— — Abhandlungen. Band VII, Heft 5. Zur Kenntniss der Fauna des unteren Lias in den Nordalpen, von Dr. M. Neumayr. Wien, 1879; gr. 4°.

Remembrancia preserved among the Archives of the City of London. A. D. 1579—1664. Analytical Index. London, 1878; 8°.

„Revue politique et littéraire" et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger." IXe Année, 2e Série, Nr. 20. Paris, 1879; 4°.

Société Ouralienne d'Amateurs des Sciences naturelles: Bulletin. Tome V, livr. 1. Jekaterinopol, 1879; 4°.

— impérial des Naturalistes de Moscou: Nouveaux Mémoires. Tome XIV, Livr. 1. Moscou, 1879; 4°.

— — Bulletin. Année 1879. Nr. 1. Moscou, 1879; 8°.

Society, the American geographical: Bulletin. 1878. Nr. 6. New York, 1879; 8°.

— the royal astronomical: Monthly notices. Vol. XXXIX. Nr. 9. Supplementary number. London, 1879; 8°.

— the Royal of Victoria: Transactions and Proceedings. Vol. XV. Melbourne, 1878; 8°.

— the Linnean of New South Wales: Proceedings. Vol. VIII. Part the fourth. Sydney, 1879, 8°.

Statistisches Departement im k. k. Handelsministerium: Nachrichten von den österr.-ungar. Eisenbahnen für das Betriebsjahr 1876. Wien, 1879; fol.

Upsala, Universität: Årsskrift 1877. Upsala; 8°. Festskriften 1877. Upsala; 8°.

— — Bulletin météorologique mensuel. Vol. X. Upsal, 1878—1879; 4°.

— — Universitätsschriften pro 1877—78. 12 Stücke, 8°.

Vajda, L. v. Dr. und Dr. H. Paschkis: Über den Einfluss des Quecksilbers auf den Syphilisprocess mit Berücksichtigung des sogenannten Mercurialismus. Wien, 1880; 8°.

Verein, naturhistorischer „Lotos“: Jahresbericht für 1878. Prag, 1878; 8°.

Vierteljahresschrift, österr., für wissenschaftl. Veterinärkunde. LII. Band, 1. Heft. (Jahrgang 1879. III.) Wien; 8°.

Wiener Medizinische Wochenschrift. XXIX. Jahrgang, Nr. 46. Wien, 1879; 4°.

Wissenschaftlicher Club: Monatsblätter. I. Jahrgang. Nr. 1 & 2. Wien, 1879; 4°.

Über den letzten Multiplicator der Differentialgleichungen höherer Ordnung.

Von dem w. M. Dr. A. Winckler.

Die von Jacobi im 27. und 29. Bd. des Journals von Crelle und in den „Vorlesungen über Dynamik" aufgestellte Theorie des letzten Multiplicators ist auf die Lehre von den Determinanten, insbesondere auf den von Liouville herrührenden Satz über die Variation einer Determinante gegründet. Sie besteht in einer Reihe von Sätzen, wonach, wenn von einem System von n Differentialgleichungen erster Ordnung, oder von einer einzigen Differentialgleichung n. Ordnung, $n-1$ Integralgleichungen bekannt sind, der integrirende Factor der noch übrigen, letzten Differentialgleichung unter gewissen Bedingungen gefunden und zwar durch Determinanten ausgedrückt werden kann. Aus diesen Sätzen folgen dann andere, welche stattfinden, wenn vermöge der vorausgesetzten Form der Integralgleichungen jener Factor seinen einfachsten, von Determinanten freien und für die Anwendung in der Regel bequemsten Ausdruck erhält.

Dieser vom Allgemeinen zum Besondern, beziehungsweise Einfachern führende Weg vereinigt alle Vorzüge einer vollständigen Darstellung in sich, obgleich seine breite Grundlage gerade für die gebräuchlicheren Fälle nicht nöthig ist und die in der Sache liegende Einfachheit nicht hervortreten lässt. Übrigens hat Jacobi selbst in der Abhandlung: Sur le principe du dernier multiplicateur... (Liouville, Journal, T. X) für den Fall, in welchem der letzte Multiplicator frei von Determinanten ist, eine einfachere Herleitung veröffentlicht, welcher dann Herr Liouville (s. dessen Journal, T. XIV, p. 231) eine solche für Differentialgleichungen zweiter Ordnung und Boole (s. Treatise on differ. equat. Suppl. Vol.) für ein System von zwei und drei

Gleichungen erster Ordnung folgen liessen. In dem Mémoire sur l'intégration des équations différentielles (Liouville, II. Série, T. VII) von Herrn Malmsten wird, von zahlreichen interessanten Beispielen abgesehen, nicht sowohl eine Vereinfachung als eine „Verallgemeinerung" der Jacobi'schen Resultate und zugleich „eine mehr directe, von der Theorie des letzten Multiplicators gänzlich unabhängige Herleitung" angestrebt.

Haben diese und vielleicht noch manche andere, mir nicht bekannte Arbeiten den Zweck, die in Rede stehende Theorie einfacher zu gestalten, so werden, wie ich glaube, die nachstehenden Bemerkungen zu demselben Zweck, wenn auch in anderer Weise, dienen und zugleich die Anwendung jener merkwürdigen Theorie erleichtern.

Die meines Wissens bereits bekannten Resultate werde ich jedesmal an der betreffenden Stelle als solche bezeichnen.

1.

Es sei

$$y^{(n)} = f(x, y, y' \ldots y^{(n-1)}) \qquad \ldots(1)$$

die gegebene Differentialgleichung, aus welcher, der Voraussetzung gemäss, durch $n-1$ successive Integrationen eine Integralgleichung von der Form

$$y' = f_{n-1}(x, y, c_1, c_2, \ldots c_{n-1}) \qquad \ldots(2)$$

abgeleitet wurde, wobei mit $c_1, c_2, \ldots c_{n-1}$ die willkürlichen Constanten jener Integrationen bezeichnet sind.

Ist M der Mutiplicator der noch zu integrirenden Gleichung (2), also

$$M(dy - f_{n-1} \cdot dx) \qquad \ldots(3)$$

ein genaues Differential, so entspricht derselbe der Bedingung

$$\frac{\partial M}{\partial x} + \frac{\partial \cdot M f_{n-1}}{\partial y} = 0$$

aus welcher:

$$\frac{\partial M}{\partial x} + \frac{\partial M}{\partial y} \cdot f_{n-1} + M \cdot \frac{\partial f_{n-1}}{\partial y} = 0$$

oder, da $f_{n-1} = y'$ ist:

$$\frac{d \log M}{dx} = -\frac{\partial f_{n-1}}{\partial y} \qquad \ldots (4)$$

folgt.

Aus dieser Gleichung kann M nur in dem Falle gefunden werden, wenn die rechte Seite frei von y eine blosse Function von x ist. Da sich dieselbe aber mittelst einer Anzahl von Integralgleichungen, welche (2) vorangehen, noch auf eine zweite, ganz verschiedene Art ausdrücken lässt, wie nun gezeigt werden soll, so gibt es einige sehr allgemeine Fälle, in welchen (4) integrabel ist, obgleich $\frac{\partial f_{n-1}}{\partial y}$ die beiden Veränderlichen x und y zugleich enthält.

Man nehme an, es seien, von der Differentialgleichung (1) ausgehend, durch i aufeinander folgende Integrationen zwei Gleichungen von der Form:

$$\begin{aligned} y^{(n-i+1)} &= f_{i-1}(x, y, y', \ldots y^{(n-i)}, c_1, c_2, \ldots c_{i-1}) \\ y^{(n-i)} &= f_i(x, y, y', \ldots y^{(n-i-1)}, c_1, c_2, \ldots c_i) \end{aligned} \qquad \ldots (5)$$

gefunden worden.

Vermöge des Zusammenhanges dieser Gleichungen sind $y^{(n-i)}$ und $y^{(n-i+1)}$ als Functionen der nur in f_i explicite vorkommenden Constante c_i, dagegen $x, y, y', \ldots y^{(n-i-1)}$ als von dieser Constante unabhängig zu betrachten.

Man differentiire nun die erste der Gleichungen (5) nach c_i, wodurch

$$\frac{d\, y^{(n-i+1)}}{dc_i} = \frac{\partial f_{i-1}}{\partial\, y^{(n-i)}} \cdot \frac{d\, y^{(n-i)}}{dc_i} \qquad \ldots (6)$$

sich ergibt, und bemerke, dass aus der zweiten durch Differentiation nach x die folgende Gleichung:

$$y^{(n-i+1)} =$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial x} + \frac{\partial f_i}{\partial y} \cdot y' + \ldots + \frac{\partial f_i}{\partial y^{(n-i-2)}} \cdot y^{(n-i-1)} + \frac{\partial f_i}{\partial y^{(n-i-1)}} \cdot y^{(n-i)}$$

erhalten wird, aus welcher wieder durch Differentiation nach c_i die weitere:

$$\frac{dy^{(n-i+1)}}{dc_i} = \frac{\partial^2 f_i}{\partial x\,\partial c_i} + \frac{\partial^2 f_i}{\partial y\,\partial c_i}.y' + \ldots + \frac{\partial^2 f_i}{\partial y^{(n-i-1)}\partial c_i}.y^{(n-i)}$$
$$+ \frac{\partial f_i}{\partial y^{(n-i-1)}}.\frac{dy^{(n-i)}}{dc_i}$$

hervorgeht. Da in dieser Gleichung rechts die Glieder der ersten Zeile zusammen den Ausdruck

$$\frac{d.\frac{\partial f_i}{\partial c_i}}{dx}$$

darstellen, so hat man einfacher:

$$\frac{dy^{(n-i+1)}}{dc_i} = \frac{d.\frac{\partial f_i}{\partial c_i}}{dx} + \frac{\partial f_i}{\partial y^{(n-i-1)}}.\frac{dy^{(n-i)}}{dc_i} \qquad \ldots(7)$$

Aus (6) und (7) ergibt sich nun durch Vergleichung die Formel

$$\frac{d.\frac{\partial f_i}{\partial c_i}}{dx} + \frac{\partial f_i}{\partial y^{(n-i-1)}}.\frac{dy^{(n-i)}}{dc_i} = \frac{\partial f_{i-1}}{\partial y^{(n-i)}}.\frac{dy^{(n-i)}}{dc_i}$$

welche man, da:

$$\frac{dy^{(n-i)}}{dc_i} = \frac{\partial f_i}{\partial c_i}$$

ist, offenbar auch in der Form:

$$\frac{\partial f_{i-1}}{\partial y^{(n-i)}} - \frac{\partial f_i}{\partial y^{(n-i-1)}} = \frac{d\log\frac{\partial f_i}{\partial c_i}}{dx} \qquad \ldots(8)$$

schreiben kann.

Wie man sieht, nimmt die Herleitung dieser Relation keinen Satz in Anspruch, der nicht ausschlieslich den Elementen der Differentialrechnung angehört.

Diese Relation ist nun aber für die vorliegende Frage von grosser Bedeutung, da sie direct und fast ohne weitere Rechnung zu den Resultaten hinführt, in welchen die Theorie des letzten

Multiplicators, der in (5) vorausgesetzten Form der Integralgleichungen entsprechend, hauptsächlich besteht.

Um dies zu zeigen, stelle man die den Gleichungen (5) vorangehenden und nachfolgenden Integrale bis zu jenem in (2) mit der Gleichung (1) zusammen, wodurch sich das System

$$\left.\begin{aligned}
y^{(n)} &= f\,(x, y, y', \ldots y^{(n-1)}) \\
y^{(n-1)} &= f_1\,(x, y, y', \ldots y^{(n-2)}, c_1) \\
y^{(n-2)} &= f_2\,(x, y, y', \ldots y^{(n-3)}, c_1, c_2) \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots \\
y^{(n-i)} &= f_i\,(x, y, y', \ldots y^{(n-i-1)}, c_1, c_2, \ldots c_i) \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots \\
y' &= f_{n-1}\,(x, y, c_1, c_2, \ldots c_{n-1})
\end{aligned}\right\} \ldots (9)$$

ergibt; man setze ferner in (8) für i der Reihe nach die Zahlen $i, i+1, i+2, \ldots n-1$, wobei selbstverständlich y für y^0 zu schreiben ist, dann folgt:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial f_{i-1}}{\partial y^{(n-i)}} - \frac{\partial f_i}{\partial y^{(n-i-1)}} &= \frac{d \log \frac{\partial f_i}{\partial c_i}}{dx} \\
\frac{\partial f_i}{\partial y^{(n-i-1)}} - \frac{\partial f_{i+1}}{\partial y^{(n-i-2)}} &= \frac{d \log \frac{\partial f_{i+1}}{\partial c_{i+1}}}{dx} \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots \\
\frac{\partial f_{n-1}}{\partial y'} - \frac{\partial f_{n-1}}{\partial y} &= \frac{d \log \frac{\partial f_{n-1}}{\partial c_{n-1}}}{dx}
\end{aligned}\right\} \ldots (10)$$

und hieraus durch Addition:

$$\frac{\partial f_{i-1}}{\partial y^{(n-i)}} - \frac{\partial f_{n-1}}{\partial y} = \frac{d \log \frac{\partial f_i}{\partial c_i} \frac{\partial f_{i+1}}{\partial c_{i+1}} \cdots \frac{\partial f_{n-1}}{\partial c_{n-1}}}{dx}$$

Diese Gleichung geht, mit jener in (4):

$$-\frac{\partial f_{n-1}}{\partial y} = \frac{d \log M}{dx}$$

verbunden, über in die folgende:

$$\frac{d\log M}{dx} = \frac{d\log \frac{\partial f_i}{\partial c_i} \cdot \frac{\partial f_{i+1}}{\partial c_{i+1}} \cdots \frac{\partial f_{n-1}}{\partial c_{n-1}}}{dx} - \frac{\partial f_{i-1}}{\partial y^{(n-i)}} \quad \ldots (11)$$

mit welcher nun in der That eine neue Form für den Multiplicator M gefunden ist. Dieser kann hiernach, nicht nur wenn $\frac{\partial f_{n-1}}{\partial y}$ eine blosse Function von x, sondern allgemein, wenn $\frac{\partial f_{i-1}}{\partial y^{(n-i)}} . dx$ für irgend einen der Werthe 1, 2, 3, ... n von i ein integrables Differential ist, unmittelbar angegeben werden.

Kommt z. B. $y^{(n-i)}$ in der Integralgleichung

$$y^{(n-i+1)} = f_{i-1}(x, y, y', \ldots y^{(n-i)}, c_1, c_2, \ldots c_{i-1})$$

nicht vor, ist also das letzte Glied rechter Hand in (11) gleich Null, dann lässt sich M sofort angeben.

Ist M gefunden und, wenn erforderlich, mittelst der $n-1$ Integralgleichungen in (9) frei von $y', y'', \ldots y^{(n-1)}$ als blosse Function von x und y dargestellt, so ergibt sich das noch fehlende n. Integral der Gleichung (1) aus (3), nämlich durch die Quadratur

$$\int M(dy - f_{n-1}\, dx) = c_n$$

ausgedrückt.

In dem Falle, wenn $\frac{\partial f_{i-1}}{\partial y^{(n-i)}}$ nur für $i = 1$ ein nach x integrabler Ausdruck oder Null ist, erscheint M in der weitläufigsten Form; die Gleichung (11) geht nämlich für $i = 1$ über in die folgende:

$$\frac{d\log M}{dx} = \frac{d\log \frac{\partial f_1}{\partial c_1} \cdot \frac{\partial f_2}{\partial c_2} \cdots \frac{\partial f_{n-1}}{\partial c_{n-1}}}{dx} - \frac{\partial f}{\partial y^{(n-1)}} \quad \ldots (12)$$

aus welcher nun M sich finden lässt. Die Gleichung für das letzte Integral erhält in diesem Falle die Form

$$\int \frac{f_1}{\partial c_1} \cdot \frac{\partial f_2}{\partial c_2} \cdots \frac{\partial f_{n-1}}{\partial c_{n-1}} \cdot e^{-\int \frac{\partial f}{\partial y^{(n-1)}} \cdot dx} [dy - f_{n-1}\, dx] = c_n \quad \ldots (13)$$

zu deren vollständiger Berechnung im Allgemeinen die mittelst der $n-1$ Integralgleichungen (9) auszuführende Elimination der Grössen $y', y'', \ldots y^{(n-1)}$ erforderlich ist. Die Gleichung (13) drückt den von Jacobi im §. 15 der Abhandlung: Theoria novi multiplicatoris... gefundenen merkwürdigen Satz aus, von welchem im Eingang die Rede war.

2.

Ausser dem vorhin berührten Fall, in welchem $\frac{\partial f}{\partial y^{(n-1)}} = 0$ ist, und der Differentialgleichung, auf welche die isoperimetrischen Probleme führen, sind meines Wissens nur wenige Differentialgleichungen allgemeiner Art bekannt, welche a priori den Voraussetzungen des letzten Multiplicators entsprechen. In der Frage nach solchen Gleichungen lässt sich wohl nur dann einige Allgemeinheit erreichen, wenn die sogenannte umgekehrte Methode des Multiplicators auch bei ihr befolgt, nämlich die Form f der Gleichung (1) bestimmt wird, für welche $\frac{\partial f}{\partial y^{(n-1)}}$ den vollständigen Differentialquotienten einer beliebig gegebenen Function F von $x, y, y', \ldots y^{(n-1)}$ darstellt. Dieser umgekehrte Weg, zu einem gegebenen letzten Multiplicator M die Differentialgleichung (1) zu suchen, hat den Vortheil, dass auf ihm mit Leichtigkeit alle bis jetzt bekannten Differentialgleichungen und noch beliebig viele andere, auf welche die Entdeckung Jacobi's anwendbar ist, sich sofort angeben lassen.

Um dies zu zeigen, sei $F(x, y, y', \ldots y^{(n-1)})$ irgend eine gegebene Function der in der Parenthese enthaltenen Grössen und es werde durch die Gleichung

$$\frac{\partial f}{\partial y^{(n-1)}} = -\frac{d \log F}{dx} \qquad \ldots(14)$$

die Bedingung für die Findbarkeit des Factors M ausgedrückt.

Da diese Gleichung in der Form

$$F.\frac{\partial f}{\partial y^{(n-1)}} + \frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial y}.y' + \ldots + \frac{\partial F}{\partial y^{(n-2)}}.y^{(n-1)} + \frac{\partial F}{\partial y^{(n-1)}}.y^{(n)} = 0,$$

oder, weil $y^{(n)} = f$ ist, nach Vereinigung des ersten und letzten Gliedes, auch wie folgt:

$$\frac{\partial \cdot y^{(n)} F}{\partial y^{(n-1)}} + \frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial y} \cdot y' + \ldots + \frac{\partial F}{\partial y^{(n-2)}} \cdot y^{(n-1)} = 0$$

geschrieben werden kann, so sieht man, dass sich eine Integration, und zwar partiell nach $y^{(n-1)}$ ausführen lässt. Es ergibt sich:

$$y^{(n)} . F + \int \partial y^{(n-1)} \left[\frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial y} \cdot y' + \frac{\partial F}{\partial y'} \cdot y'' + \ldots + \frac{\partial F}{\partial y^{(n-2)}} \cdot y^{(n-1)} \right] + \Phi = 0 \quad \ldots (15)$$

worin Φ eine beliebige Function von $x, y, y', \ldots y^{(n-2)}$ bezeichnet. Aus der Vergleichung von (1) und (15) findet man die in Frage stehende allgemeine Form der Function $f(x, y, y', \ldots y^{(n-1)})$, welche gleich $y^{(n)}$ gesetzt, die zu integrirende Differentialgleichung gibt.

Angenommen, es sei das System (9) der zugehörigen $n-1$ Integralgleichungen ebenfalls gefunden, so folgt aus (12) und (14)

$$M = F . \frac{\partial f_1}{\partial c_1} \cdot \frac{\partial f_2}{\partial c_2} \ldots \frac{\partial f_{n-1}}{\partial c_{n-1}} \quad \ldots (16)$$

und hat man für das n. Integral von (15) die Gleichung:

$$\int F . \frac{\partial f_1}{\partial c_1} \cdot \frac{\partial f_2}{\partial c_2} \ldots \frac{\partial f_{n-1}}{\partial c_{n-1}} [dy - f_{n-1} dx] = c_n \quad \ldots (17)$$

Hieraus geht hervor, dass die Theorie des letzten Multiplicators auf die sehr allgemeine Differentialgleichung (15) ohne jede weitere Bedingung anwendbar ist.

Wird e^F für F gesetzt, so erhält man statt (15) die Gleichung

$$y^{(n)} e^F + \int \partial y^{(n-1)} \left[\frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial y} \cdot y' + \frac{\partial F}{\partial y'} \cdot y'' + \ldots + \frac{\partial F}{\partial y^{(n-2)}} \cdot y^{(n-1)} \right] . e^F + \Phi = 0$$

und deren n. Integral aus (17), wenn man darin ebenfalls e^F an Stelle von F setzt.

3.

Es ist leicht, aus den vorhin angeführten Formeln eine Anzahl mehr oder weniger allgemeiner, theils bekannter, theils neuer Resultate zu ziehen.

1. Bezeichnen p, q, r, s beliebige Functionen von x und y und setzt man:

$$F = py'^2 + qy' + r, \qquad \Phi = s$$

und $n=2$, so ergibt sich aus (15)

$$(py'^2 + qy' + r)y''$$
$$+\int \partial y' \left[\frac{\partial p}{\partial x}.y'^2 + \frac{\partial q}{\partial x}.y' + \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial p}{\partial y}.y'^3 + \frac{\partial q}{\partial y}.y'^2 + \frac{\partial r}{\partial y}.y'\right] + s = 0$$

oder also, näher entwickelt, die Differentialgleichung:

$$(py'^2+qy'+r)y''$$
$$+\frac{1}{4}\cdot\frac{\partial p}{\partial y}.y'^4 + \frac{1}{3}\left(\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial q}{\partial y}\right).y'^3 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial q}{\partial x} + \frac{\partial r}{\partial y}\right).y'^2 + \frac{\partial r}{\partial x}.y' + s = 0. \quad \ldots(18)$$

Ist daher $y' = f_1(x, y, c_1)$ das erste Integral dieser Gleichung, so ist das zweite durch die Formel

$$\int (py'^2+qy'+r).\frac{\partial f_1}{\partial c_1}.(dy - f_1\,dx) = c_2 \quad \ldots(19)$$

gegeben.

In dem besondern Falle, wenn $p=a$, $q=b$ constant sind geht die Differentialgleichung über in die einfachere

$$(ay'^2+by'+r)y'' + \frac{1}{2}\frac{\partial r}{\partial y}.y'^2 + \frac{\partial r}{\partial x}.y' + s = 0$$

Wird hierin $a=b=0$ und e^r für r, dann $e^r.s$ für s gesetzt, so folgt:

$$y'' + \frac{\partial r}{\partial x}.y' + \frac{1}{2}\frac{\partial r}{\partial y}.y'^2 + s = 0$$

wozu das zweite Integral

$$\int e^r \cdot \frac{\partial f_1}{\partial c_1} \cdot (dy - f_1\, dx) = c_2$$

gehört. In diesen beiden Gleichungen findet der Satz seinen Ausdruck, welchen Jacobi im §. 18 seiner erwähnten Abhandlung aufgestellt und auf zwei von Euler herrührende Differentialgleichungen angewendet hat.

2. In (15) sei wieder $n=2$, dagegen

$$F = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y'^2}$$

unter φ eine Function von x, y, y' verstanden. Man erhält dann

$$y'' \cdot \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y'^2} + \int \partial y' \left[\frac{\partial^3 \varphi}{\partial x\, \partial y'^2} + \frac{\partial^3 \varphi}{\partial y\, \partial y'^2} \cdot y' \right] + \Phi = 0$$

oder, wenn man die Integration ausführt:

$$y'' \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x\, \partial y'} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y\, \partial y'} \cdot y' - \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \Phi = 0 \quad .$$

Diese Gleichung kann in der Form

$$\frac{d \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial y'}}{dx} - \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \Phi = 0 \qquad \text{...(20)}$$

geschrieben werden, worin Φ eine beliebige Function von x und y bedeutet. Abgesehen von diesem verallgemeinernden Gliede, stellt (20) die Bedingungsgleichung für das Maximum und Minimum des Integrals $\int \varphi\,(x, y, y')\, dx$ dar, von welcher, wie bekannt, Jacobi als zweites Integral die Gleichung

$$\int \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y'^2} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial c_1} \cdot (dy - f_1\, dx) = c_2 \qquad \text{...(21)}$$

gefunden hat. Dieses Integral gilt der Formel (17) zufolge auch für die allgemeinere Gleichung (20).

3. Wird angenommen, in F komme $y^{(n-1)}$ nicht vor, es seien also F und Φ zugleich zwei beliebige Functionen von $x, y, y', \ldots y^{(n-2)}$, so geht die Gleichung (15) über in die folgende:

$$y^{(n)}.F + \left[\frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial y}.y' + \ldots + \frac{\partial F}{\partial y^{(n-3)}}.y^{(n-2)}\right].y^{(n-1)} + \frac{1}{2}.\frac{\partial F}{\partial y^{(n-2)}}.y^{(n-1)}y^{(n-1)} + \Phi = 0 \quad \ldots(22)$$

wofür indessen kürzer

$$y^{(n)}F + \frac{dF}{dx}.y^{(n-1)} - \frac{1}{2}.\frac{\partial F}{\partial y^{(n-2)}}.y^{(n-1)}y^{(n-1)} + \Phi = 0 \quad \ldots(23)$$

gesetzt werden kann. Die Formel (17) stellt das n. Integral von (23) dar.

Wird e^F für F und $e^F.\Phi$ für Φ geschrieben, so folgt

$$y^{(n)} + \frac{dF}{dx}.y^{(n-1)} - \frac{1}{2}\frac{\partial F}{\partial y^{(n-2)}}.y^{(n-1)}y^{(n-1)} + \Phi = 0 \quad \ldots(24)$$

als die Differentialgleichung und

$$\int e^F.\frac{\partial f_1}{\partial c_1}.\frac{\partial f_2}{\partial c_2}\ldots\frac{\partial f_{n-1}}{\partial c_{n-1}}.(dy - f_{n-1}dx) = c_n \quad \ldots(25)$$

als deren letztes Integral, wobei alle Buchstaben ihre bisherige Bedeutung behalten.

Dagegen ergibt sich aus (22), wenn man F^m für F und $F^{m-1}.\Phi$ für Φ setzt, die Gleichung

$$y^{(n)}F + m.\frac{dF}{dx}.y^{(n-1)} - \frac{m}{2}.\frac{\partial F}{\partial y^{(n-2)}}.y^{(n-1)}y^{(n-1)} + \Phi = 0 \quad \ldots(26)$$

und das dazu gehörige n. Integral

$$\int F^m.\frac{\partial f_1}{\partial c_1}.\frac{\partial f_2}{\partial c_2}\ldots\frac{\partial f_{n-1}}{\partial c_{n-1}}.(dy - f_{n-1}dx) = c_n \quad \ldots(27)$$

worin F und Φ wieder Functionen von $x, y, y', \ldots y^{(n-2)}$ bedeuten.

Es sei z. B.

$$m = 2\,, \qquad F = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y''^2}\,, \qquad n = 4$$

also φ eine Function von x, y, y', y''. Man erhält dann aus (26) die Gleichung

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y''^2}\cdot y^{IV} + 2\cdot\left[\frac{\partial^3 \varphi}{\partial x\, \partial y''^2} + \frac{\partial^3 \varphi}{\partial y\, \partial y''^2}\cdot y' + \frac{\partial^3 \varphi}{\partial y'\, \partial y''^2}\cdot y''\right]\cdot y'''$$

$$+ \frac{\partial^3 \varphi}{\partial y''^3}\cdot y'''\, y''' + \Phi\,(x, y, y', y'') = 0 \qquad \ldots(28)$$

und aus (27):

$$\int \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y''^2}\right)^2 \cdot \frac{\partial f_1}{\partial c_1}\cdot\frac{\partial f_2}{\partial c_2}\cdot\frac{\partial f_3}{\partial c_3}\cdot (dy - f_3\, dx) = c_4 \qquad \ldots(29)$$

Hält man die Gleichung (28) mit der für $\int \varphi\,(x, y, y', y'')\, dx$ sich ergebenden isoperimetrischen Differentialgleichung:

$$\frac{d^2 \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial y''}}{dx^2} - \frac{d \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial y'}}{dx} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} = 0 \qquad \ldots(30)$$

zusammen, so zeigt sich, dass in beiden die Coëfficienten von y''' und y^{IV} übereinstimmen, dass aber (28) allgemeiner als (30) ist, weil in der erstern die, blos x, y, y', y'' enthaltenden Glieder durch die ganz beliebige Function Φ vertreten sind, in der letztern dagegen in ganz bestimmter Weise vorkommen.

Gleichwohl hat, wie man sieht, das n. Integral (29) der allgemeinern Gleichung (28) genau dieselbe Form, wie dasjenige der Gleichung (30), welches für den vorliegenden Fall aus den Formeln des §. 30 der Jacobi'schen Abhandlung folgt. Ähnliches ist bei den isoperimetrischen Differentialgleichungen höherer Ordnung der Fall, was sich ergibt, wenn man in (26) annimmt, es sei F, frei von $y^{(n-2)}$, eine Function blos von x, y, y', $\ldots y^{(n-3)}$, dagegen Φ wie vorhin, irgend eine Function von x, y, $y', \ldots y^{(n-2)}$.

4.

Ist die Differentialgleichung nicht in der Form

$$y^{(n)} = f(x, y, y', \ldots y^{(n-1)})$$

sondern durch die Gleichung

$$\Pi(x, y, y', \ldots y^{(n-1)}, y^{(n)}) = 0 \qquad \ldots(31)$$

gegeben, so muss die in der Formel (12) vorkommende Grösse $\frac{\partial f}{\partial y^{(n-1)}}$, oder, was dasselbe ist, $\frac{\partial y^{(n)}}{\partial y^{(n-1)}}$ aus (31) dadurch ermittelt werden, dass man diese Gleichung partiell nach $y^{(n-1)}$ differentiirt und $y^{(n)}$ als Function von $y^{(n-1)}$ betrachtet.

Es ergibt sich:

$$\frac{\partial f}{\partial y^{(n-1)}} = -\frac{\frac{\partial \Pi}{\partial y^{(n-1)}}}{\frac{\partial \Pi}{\partial y^{(n)}}} \qquad \ldots(32)$$

Man kann von diesem Ausdruck Gebrauch machen, um gewisse Differentialgleichungen von mehr oder weniger allgemeiner Art rücksichtlich ihres letzten Multiplicators zu betrachten, in welchen die in der Abhandlung des Herrn **Malmsten** (s. oben) angeführten Fälle enthalten sind.

Die a. a. O. (p. 286) zu Grund gelegte Gleichung ist:

$$\frac{d\varphi(x, y, y', \ldots y^{(n-1)})}{dx} = \psi(x, y, y', \ldots y^{(n-1)}) \qquad \ldots(33)$$

Man hat also:

$$\Pi = \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cdot y' + \ldots + \frac{\partial \varphi}{\partial y^{(n-1)}} \cdot y^{(n)} - \psi = 0$$

und

$$\frac{\partial \Pi}{\partial y^{(n-1)}} = \frac{d \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial y^{(n-1)}}}{dx} + \frac{\partial \varphi}{\partial y^{(n-2)}} - \frac{\partial \psi}{\partial y^{(n-1)}}$$

$$\frac{\partial \Pi}{\partial y^{(n)}} = \frac{\partial \varphi}{\partial y^{(n-1)}}$$

Aus (32) folgt nun

$$\frac{\partial f}{\partial y^{(n-1)}} = -\frac{d \log \frac{\partial \varphi}{\partial y^{(n-1)}}}{dx} - \frac{\frac{\partial \varphi}{\partial y^{(n-2)}} - \frac{\partial \psi}{\partial y^{(n-1)}}}{\frac{\partial \varphi}{\partial y^{(n-1)}}} \quad \ldots (34)$$

und dieser Ausdruck ist in (12) einzusetzen. Ist dies geschehen, so erscheint auf der rechten Seite jener Gleichung das Product $\frac{\partial f_1}{\partial c_1} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial y^{(n-1)}}$ welches eine einfachere Schreibart zulässt. Wird nämlich $y^{(n-1)}$ mittelst des ersten Integrals in (9)

$$y^{(n-1)} = f_1(x, y, y', \ldots y^{(n-2)}, c_1)$$

aus $\varphi(x, y, y', \ldots y^{(n-1)})$ eliminirt, so ergibt sich die Richtigkeit der folgenden Gleichung:

$$\frac{\partial f_1}{\partial c_1} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial y^{(n-1)}} = \frac{\partial \varphi}{\partial y^{(n-1)}} \cdot \frac{\partial y^{(n-1)}}{\partial c_1} = \frac{\partial \varphi}{\partial c_1}$$

Damit ferner das letzte Glied in (34) integrabel sei, setze man:

$$\frac{\frac{\partial \varphi}{\partial y^{(n-2)}} - \frac{\partial \psi}{\partial y^{(n-1)}}}{\frac{\partial \varphi}{\partial y^{(n-1)}}} = \frac{d \log \theta (x, y, y', \ldots y^{(n-1)})}{dx} \quad \ldots (35)$$

wo θ eine beliebige Function bedeutet. Die Gleichung (12) gibt dann

$$M = \frac{\partial \varphi}{\partial c_1} \cdot \frac{\partial f_2}{\partial c_2} \cdot \frac{\partial f_3}{\partial c_3} \cdots \frac{\partial f_{n-1}}{\partial c_{n-1}} \cdot \theta \quad \ldots (36)$$

und erhält man für das n. Integral der Gleichung (33):

$$\int M (dy - f_{n-1} dx) = c_n$$

Aus (35) lässt sich nun auf dem früher befolgten Wege die Function ψ ermitteln, für welche, wenn θ als gegeben angesehen

wird, die Gleichung (33) der Möglichkeit, den letzten Multiplicator finden zu können, entspricht. Man hat nämlich:

$$\left[\frac{\partial \varphi}{\partial y^{(n-2)}} - \frac{\partial \psi}{\partial y^{(n-1)}}\right].\theta =$$

$$\left[\frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial \theta}{\partial y}.y' + \ldots + \frac{\partial \theta}{\partial y^{(n-2)}}.y^{(n-1)} + \frac{\partial \theta}{\partial y^{(n-1)}}.y^{(n)}\right].\frac{\partial \varphi}{\partial y^{(n-1)}}$$

wofür man, da:

$$y^{(n)}.\frac{\partial \varphi}{\partial y^{(n-1)}} = \psi - \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\partial \varphi}{\partial y}.y' - \ldots - \frac{\partial \varphi}{\partial y^{(n-2)}}.y^{(n-1)}$$

ist, auch setzen kann:

$$\theta.\frac{\partial \psi}{\partial y^{(n-1)}} + \psi.\frac{\partial \theta}{\partial y^{(n-1)}} =$$

$$\left[\frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial \varphi}{\partial y}.y' + \ldots + \frac{\partial \varphi}{\partial y^{(n-2)}}.y^{(n-1)}\right].\frac{\partial \theta}{\partial y^{(n-1)}}$$
$$+\theta.\frac{\partial \varphi}{\partial y^{(n-2)}}$$
$$-\left[\frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial \theta}{\partial y}.y' + \ldots + \frac{\theta}{\partial y^{(n-2)}}.y^{(n-1)}\right].\frac{\partial \varphi}{\partial y^{(n-1)}}$$

Diese Gleichung führt durch Integration nach $y^{(n-1)}$ zur Kenntniss der in Frage stehenden Function ψ.

Man erhält:

$$\theta.\psi =$$

$$\int \partial y^{(n-1)}\left[\frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial \varphi}{\partial y}.y' + \ldots + \frac{\partial \varphi}{\partial y^{(n-2)}}.y^{(n-1)}\right].\frac{\partial \theta}{\partial y^{(n-1)}}$$
$$-\int \partial y^{(n-1)}\left[\frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial \theta}{\partial y}.y' + \ldots + \frac{\partial \theta}{\partial y^{(n-2)}}.y^{(n-1)}\right].\frac{\partial \varphi}{\partial y^{(n-1)}} \quad \ldots(37)$$
$$+\int \theta.\frac{\partial \varphi}{\partial y^{(n-2)}}.\partial y^{(n-1)} + \Phi(x, y, y', \ldots y^{(n-2)})$$

worin φ, θ, Φ die Charakteristiken beliebiger Functionen sind.

Der letzte Multiplicator der Gleichung (33) ist in allen Fällen durch den Ausdruck (36) gegeben, in welchen für ψ der aus (37) folgende Werth gesetzt wird.

In der oben citirten Abhandlung (Theorem III) wird der Fall betrachtet, in welchem $\frac{\partial\varphi}{\partial y^{(n-2)}}-\frac{\partial\psi}{\partial y^{(n-1)}}=0$ ist, oder also für θ eine constante Grösse gesetzt wird, und wofür

$$\psi=\int\frac{\partial\varphi}{\partial y^{(n-2)}}.\partial y^{(n-1)}+\Phi$$

folgt. Durch die in der Gleichung (37) getroffene allgemeine Bestimmung der Function ψ ist aber, wie ich glaube, die Frage in einem weitern Umfange erledigt.

5.

Ist φ von $x, y, y', \ldots y^{(n-3)}$ unabhängig, wie Malmsten im Theorem IV seiner Abhandlung annimmt, und wird $y^{(n-1)}\psi$ für ψ gesetzt, so hat man es mit der Differentialgleichung

$$\frac{d\varphi(x,y^{(n-2)},y^{(n-1)})}{dx}=y^{(n-1)}\ \psi(x,y,y',\ldots y^{(n-1)}) \qquad \ldots(38)$$

zu thun, die ein specieller Fall der vorhin betrachteten ist. Schreibt man zugleich $\frac{\theta}{y^{(n-1)}}$ für θ, wobei θ die bisherige Bedeutung behält, so ist, der Gleichung (36) zufolge:

$$M=\frac{\partial\varphi}{\partial c_1}.\frac{\partial f_2}{\partial c_2}.\frac{\partial f_3}{\partial c_3}\cdots\frac{\partial f_{n-1}}{\partial c_{n-1}}.\frac{\theta}{y^{(n-1)}} \qquad \ldots(39)$$

und nach (35)

$$\frac{d\log\theta}{dx}=\frac{y^{(n)}}{y^{(n-1)}}+\left[\frac{\partial\varphi}{\partial y^{(n-2)}}-\frac{\partial\,.\,y^{(n-1)}\psi}{\partial y^{(n-1)}}\right]:\frac{\partial\varphi}{\partial y^{(n-1)}}$$

oder, da aus (38)

$$y^{(n-1)}.\frac{\partial\varphi}{\partial y^{(n-2)}}+y^{(n)}.\frac{\partial\varphi}{\partial y^{(n-1)}}=y^{(n-1)}\psi-\frac{\partial\varphi}{\partial x}$$

folgt, auch:

$$\frac{d\log\theta}{dx}=-\left[\frac{\partial\varphi}{\partial x}+y^{(n-1)}y^{(n-1)}.\frac{\partial\psi}{\partial y^{(n-1)}}\right]:y^{(n-1)}\frac{\partial\varphi}{\partial y^{(n-1)}} \ \ldots(40)$$

Ferner muss die Function ψ der Gleichung (37) genügen, die sich im vorliegenden Fall in die folgende, etwas einfachere Form bringen lässt:

$$\theta.\psi=\int\partial y^{(n-1)}\left[\frac{\partial\varphi}{\partial x}.\frac{\partial.\frac{\theta}{y^{(n-1)}}}{\partial y^{(n-1)}}+\frac{\partial\varphi}{\partial y^{(n-2)}}.\frac{\partial\theta}{\partial y^{(n-1)}}\right]$$
$$-\int\frac{\partial y^{(n-1)}}{y^{(n-1)}}\left[\frac{\partial\theta}{\partial x}+\frac{\partial\theta}{\partial y}.y'+\ldots+\frac{\partial\theta}{\partial y^{(n-2)}}.y^{(n-1)}\right]\frac{\partial\varphi}{\partial y^{(n-1)}}$$
$$+\Phi(x,y,y',\ldots y^{(n-2)}) \qquad \ldots(41)$$

Genügt ψ dieser Bedingung, so ist

$$\int M(dy-f_{n-1}\,dx)=c_n$$

das n. Integral von (38).

Ich bemerke hierzu, dass für $n=2$ aus (33), (35) und (36) die Gleichungen

$$\frac{d\varphi(x,y,y')}{dx}=\psi(x,y,y'),$$

$$M=\frac{\partial\varphi}{\partial c_1}e^{\int dx\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}-\frac{\partial\psi}{\partial y'}\right):\frac{\partial\varphi}{\partial y'}}$$

sich ergeben, auf welchen das Theorem V der genannten Abhandlung beruht, dass aber, damit M in der That gefunden werden könne, die Function ψ für eine beliebig angenommene $\theta(x,y,y')$ der aus dem Vorhergehenden sich ergebenden Bedingung

$$\theta.\psi=$$
$$\int\partial y'\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}+\frac{\partial\varphi}{\partial y}.y'\right).\frac{\partial\theta}{\partial y'}-\left(\frac{\partial\theta}{\partial x}+\frac{\partial\theta}{\partial y}.y'\right).\frac{\partial\varphi}{\partial y'}+\theta.\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right]+\Phi(x,y)$$

genügen muss.

Ebenfalls für $n=2$, erhält man aus (38), (39) und (40) die Gleichungen

$$\frac{d\varphi(x,y,y')}{dx}=y'.\psi(x,y,y')$$

$$M=\frac{1}{y'}.\frac{\partial\varphi}{\partial c_1}.e^{-\int dx\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}+y'y'.\frac{\partial\psi}{\partial y'}\right):y'\frac{\partial\varphi}{\partial y'}}$$

auf welche sich das Theorem VI jener Abhandlung bezieht. Aber auch hier kann M nur dann gefunden werden, wenn, nachdem $\theta(x, y, y')$ beliebig angenommen, ψ der aus (41) folgenden Gleichung

$$\theta . \psi =$$

$$\int \partial y' \left[\frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial \cdot \frac{}{y'}}{\partial y'} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial y'} - \frac{1}{y'} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \cdot y' \right) \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial y'} \right] + \Phi(x, y)$$

entsprechend bestimmt ist.

Die Bemerkungen der beiden letzten Artikel haben zunächst den Zweck, zu zeigen, wie man die Begründung der erwähnten Theoreme des Herrn Malmsten erleichtern könne, und dann, dass es, um dieselben abzuleiten, einer Verallgemeinerung der Jacobi'schen Theorie nicht bedarf.

Um den raschen Fortschritten der medicinischen Wissenschaften und dem grossen ärztlichen Lese-Publicum Rechnung zu tragen, hat die mathem.-naturwissenschaftliche Classe der kais. Akademie der Wissenschaften beschlossen, vom Jahrgange 1872 an die in ihren Sitzungsberichten veröffentlichten Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin in eine besondere Abtheilung zu vereinigen und von dieser eine erhöhte Auflage in den Buchhandel zu bringen.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe werden daher vom Jahre 1872 (Band LXV) an in folgenden **drei** gesonderten **Abtheilungen** erscheinen, welche auch einzeln bezogen werden können:

I. Abtheilung: Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Botanik, Zoologie, Geologie und Paläontologie.

II. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

III. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin.

Von der I. und II. Abtheilung werden jährlich 5—7 und von der III. Abtheilung 3—4 Hefte erscheinen.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Abhandlungen und das Verzeichniss der eingelangten Druckschriften voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, Postgasse 6) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird wie bisher, 8 Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXX. BAND. V. HEFT.

Jahrgang 1879. — December.

(Mit 10 Holzschnitten.)

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1880.

INHALT

des 5. Heftes (December 1879) des LXXX. Bandes, II. Abth. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. = 2 RMk.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXX. Band.

ZWEITE ABTHEILUNG.

10.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

XXV. SITZUNG VOM 4. DECEMBER 1879.

Der Präsident gibt Nachricht von dem am 5. November erfolgten Ableben des ausländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe Herrn James Clerk Maxwell, Professors der Physik an der Universität in Cambridge.

Die Anwesenden erheben sich zum Zeichen des Beileids von ihren Sitzen.

Herr Prof. Dr. C. B. Brühl in Wien übermittelt für die akademische Bibliothek die Fortsetzung seines Werkes: „Zootomie aller Thierclassen". (Lief. 14 und 15).

Das c. M. Herr Prof. E. Weyr übersendet eine Abhandlung des Herrn A. Migotti, Assistenten der höheren Mathematik an der technischen Hochschule in Wien: „Über die Strictionslinie des Hyperboloides als rationale Raumcurve vierter Ordnung."

Herr Prof. Dr. Sigmund Mayer in Prag übersendet folgende Mittheilung: „Über Degenerations- und Regenerationsvorgänge im unversehrten peripherischen Nerven."

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Académie royale des sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique: Bulletin. 48e année. 2e série, tome 48. Nrs. 9 u. 10. Bruxelles, 1879; 8°.

Apotheker-Verein, allgem. österr.: Zeitschrift (nebst Anzeigen-Blatt). XVII. Jahrgang, Nr. 33 und 34. Wien, 1879; 4°.

Archiv für Mathematik und Physik. LXIV. Theil, 3. Heft. Leipzig, 1879; 8°.

Astronomische Nachrichten. Band 96; 5, 6 & 7. Nr. 2285 bis 2287. Kiel, 1879; 4°.

Bibliothèque universelle: Archives des Sciences physiques et naturelles. 3e Période. Tome II. Nr. 10. — 15. Octobre 1879. Genève, Lausanne, Paris, 1879; 8°.

British Museum: Descriptions of new Species of Hymenoptera by Frederick Smith. London, 1879; 8°.

Brühl, Professor: Zootomie aller Thierclassen. 14. u. 15. Lieferung. Wien, 1880; gr. 4.

Central-Commission, k. k. statistische: Statistisches Jahrbuch für das Jahr 1876. III. und IV. Heft. Wien, 1879; 8°.

Chemiker-Zeitung: Central-Organ. III. Jahrgang. Nr. 47 u. 48. Cöthen, 1879; 4°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Tome LXXXIX. Nrs. 18, 19 und 20. Paris, 1879; 4°.

Gesellschaft, k. k. der Ärzte in Wien: Medizinische Jahrbücher. Jahrgang 1879. 3. u. 4. Heft. Wien; 8°.

— deutsche chemische: Berichte. XII. Jahrgang. Nr. 17. Berlin 1879; 8°.

— naturwissenschaftliche, „Isis", in Dresden: Sitzungsberichte. Jahrgang 1879. Januar bis Juni. Dresden; 8°.

Gewerbe-Verein, n.-ö.: Wochenschrift. XL. Jahrg. Nr. 45, 47 und 48. Wien, 1879; 4°.

Ingenieur- und Architekten-Verein, österr.: Wochenschrift. IV. Jahrgang, Nr. 46, 47 & 48. Wien, 1879; 4°.

— — Zeitschrift. XXXI. Jahrgang. XI. Heft. Wien, 1879; gr. 4°.

Journal of Otologie, the American: Vol. I. Nrs. 1, 2, 3 und 4. New-York, 1879; 8°.

— für praktische Chemie. N. F. Bd. XX. Nr. 15, 16, 17 und 18 Leipzig, 1879; 8°.

— the American of Science and Arts. Vol. XVIII. Nr. 107. November, 1879. New-Haven, 1879; 8°.

Mittheilungen aus J. Perthes' geographischer Anstalt, von Dr. A. Petermann. XXV. Band, 1879. XI. Gotha, 1879; 4°.

Mocenigo, Giovanni: Meteorologia. Le oszilazioni della colonna liquida del barometro rese manifeste a minime ed a grandi distanze da un galvanometro per la corrente elettrica della pila. Bassano, 1879; 8°.

Nature. Vol. 21. Nos. 525 und 526. London 1879; 4°.

Nipher, Francis, E.: On the Variation in the strength of a muscle, — On a new Form of Lantern-Galvanometer. 8⁰.

Osservatorio reale di Brera in Milano: Publicazioni. Nr. 14. Milano, 1879; 4⁰.

Plantamour, E. et le Colonel von Orff: Détermination télégraphique de la différence de Longitude entre les Observatoires de Genève et de Bogenhausen près Munich exécutée en 1877. Genève—Bale—Lyon. 1879: 4⁰.

Preudhomme de Borre, A.: Note sur le Breyeria Borinensis. 1879; 8⁰.

Repertorium für Experimental-Physik und physikalische Technik etc., von Dr. Ph. Carl. XV. Bd., 11. Heft. München, 1879; 8⁰.

„Revue politique et littéraire" et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger." IXᵉ année, 2ᵉ série. Nrs. 21 und 22. Paris, 1879; 4⁰.

Société Belge de Microscopie: Bulletin. Vᵉ année. Nos. XII un XIII. Bruxelles, 1879; 8⁰.

— botanique de France: Bulletin. Tome XXVI. 1879. Comptes rendus des séances. 1. Paris, 1879; 8⁰. — Revue bibliographiques. C. Paris, 1879; 8⁰.

— des Sciences de Nancy: Bulletin. Série II. Tome IV. Fasc. VIII. XIᵉ année 1878. Paris, 1878; 8⁰.

Society, the royal geographical: The Journal. Vol. XLVIII. 1878. London; 8⁰.

— — and monthly Record of Geography: Proceedings. Vol. I. Nr. 11. November 1879. London; 8⁰.

— the American philosophical: Proceedings. Vol. XVIII. Nr. 102. July to December 1878. Philadelphia, 1878; 8⁰.

— the royal geological of Ireland: Journal. Val. V, part. II. London, Dublin, Edinburgh, 1879; 8⁰.

Stevenson, John J.: Second geological Survey of Pennsylvania 1876. Part. I. Harrisburg, 1877; 8⁰. — 1877. Part. II. Harrisburg, 1878; 8⁰.

Tommasi, D. Dr.: Sur la Non-Existance de l'Hydrogène naissant. Saint Denis; 8⁰. — Sull' Equilibrio termico nelle azioni chimiche. Firenze, 1879; 8⁰. — Reduction du Chlorure d'Argent. Florence; 8⁰. — Recherches sur la constitution des

Hydrates ferriques. Florence; 8°. — Nuove prove in conferma alla Teoria termica sullo stato nascente dell' Idrogeno. Firenze, 1879; 8°.

Welch, L. B. Dr. and J. M. Richardson: An illustrated Description of Pre-historic Relics found near Wilmington, Ohio. Wilmington, 1879; 8°.

Verein, naturhistorischer, der preussischen Rheinlande u. Westfalens: Verhandlungen. XXXV. Jahrgang. II. Hälfte. Bonn 1878; 8°. XXXVI. Jahrgang. I. Hälfte. Bonn, 1879; 8°.

— militär-wissenschaftlicher, in Wien: Organ. XIX. Bd. 4. Heft 1879. Wien; 8°.

Vereeniging nederlandsche dierkundige: Tijdschrift. Deel IV. 3de en 4de Aflevering. Leiden, 1879; 8°.

Wiener Medizinische Wochenschrift. XXIX. Jahrgang, Nr. 47 und 48. Wien, 1879; 4°.

Zoologische Station zu Neapel: Mittheilungen und zugleich ein Repertorium für Mittelmeerkunde. I. Band, 4. Heft. Leipzig, 1879; 8°.

Character, Axen, conjugirte Durchmesser und conjugirte Punkte der Kegelschnitte einer Schaar.

Eine Beweisführung und Erweiterung der von Steiner im LV. Bande des Crelle'schen Journals pag. 374 aufgestellten Sätze.

Von Josef Mautner.

(Mit 10 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. October 1879.)

Steiner fordert den Beweis folgender Sätze:

1. Wenn die Mittelpunkte der drei Punktepaare einer Kegelschnittschaar $\alpha\,\beta\,\gamma$ heissen, und der unendlich ferne Punkt der Mittelpunktslinie δ, so gibt es nach der Lage der Mittelpunkte zwei Gruppen Ellipsen und zwei Gruppen Hyperbeln. $\alpha\,\beta\,\gamma\,\delta$ selbst sind als die Mittelpunkte von vier Parabeln anzusehen, $\alpha\beta$ $\gamma\delta$ enthalten die Mittelpunkte der Ellipsen, $\beta\gamma$ $\delta\alpha$ die Mittelpunkte der Hyperbeln. (Fig. 1, pag. 50.)

2. Je vier Kegelschnitte einer Schaar sind ähnlich, die paarweise denselben Gruppen angehören, so dass man sagen kann: die Kegelschnitte einer jeden Gruppe sind paarweise ähnlich.

In jeder Gruppe gibt es einen einzigen Kegelschnitt, welcher keinem andern derselben Gruppe ähnlich ist. Sein Mittelpunkt liegt zwischen den Mittelpunkten eines jeden Paares und sein Axenverhältniss ist ein Maximum oder Minimum.

3. Wenn ein Paar der Kegelschnitte ähnlich und ähnlich liegend sind, so existirt zu jedem Kegelschnitt der einen Gruppe ein ähnlicher und ähnlich liegender der zweiten.

Dieser Fall findet statt, wenn zwei Diagonalen des Tangentenvierseits parallel laufen.

4. Je drei der Kegelschnitte haben gleichen Flächeninhalt (Axenproduct), zwei ein Minimum desselben.

5. Jedes Paar conjugirter Durchmesser eines Schaarkegelschnittes ist im Allgemeinen mit einem Paar conjugirter Durchmesser eines anderen parallel.

Daher haben die Kegelschnitte auch paarweise parallele Axen.

6. Jeder der Kegelschnitte hat ein besonderes Paar conjugirter Durchmesser, welches mit keinem Paar conjugirter Durchmesser irgend eines der übrigen parallel ist, und es gibt im Allgemeinen zwei Kegelschnitte, deren Axen dieses besondere Paar sind.

Im Folgenden wird an den Beweis dieser Sätze eine Erweiterung und nähere Erläuterung derselben geknüpft.

§. 1.

Sind $u_1\ u_2\ u_3$ die homogenen Coordinaten einer Geraden und ist

$$C_u^2 \equiv C_{11}u_1^2 + C_{22}u_2^2 + C_{33}u_3^2 + 2C_{12}u_1u_2 + 2C_{13}u_1u_3 + 2C_{12}u_1u_2$$

eine aus ihnen zusammengesetzte Function zweiten Grades, so schneidet die Gerade (u)[1] den Kegelschnitt $C_v^2 = 0$, dessen variable homogene Liniencoordinaten $v_1\ v_2\ v_3$ sind, in reellen verschiedenen, reellen zusammenfallenden oder in imaginären Punkten, je nachdem das Product

$$\begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} \end{vmatrix} \cdot C_u^2$$

negativ, Null oder positiv ist.

Anmerkung. In dieser Determinante, die wir mit $\mathfrak{C}$ bezeichnen wollen, ist ein Glied C_{ki} gleich dem entsprechenden C_{ik}. Die Unterdeterminanten der neun Glieder bezeichnen wir mit $\mathfrak{C}_{11}\ \mathfrak{C}_{22}\ \mathfrak{C}_{33}$ u. s. f.

Beweis zum Satze. Sind (y) und (z) zwei Punkte der Geraden (u), so sind $y_1 - \lambda z_1\ y_2 - \lambda z_2\ y_2 - \lambda z_3$ für ein willkürlich

---

[1] Im Folgenden soll ein Element von den Coordinaten $u_1\ u_2\ u_3$ mit (u) bezeichnet werden. Das Verbindungselement zweier Elemente $(u)\ (v)$ mit (uv) und seine Coordinaten $(uv)_1\ (uv)_2\ (uv)_3$.

veränderliches λ die Coordinaten aller ihrer Punkte und jeder Werth von λ, vermöge dessen diese drei Coordinaten einer Kegelschnittsgleichung genügen, liefert die Coordinaten ihrer Schnittpunkte mit diesem Kegelschnitt.

Die Gleichung des Kegelschnittes

$$C_v^2 = 0$$

in Punktcoordinaten lautet:

$$\mathfrak{C}_x^2 \equiv \mathfrak{C}_{11} x_1^2 + \mathfrak{C}_{22} x_2^2 + \mathfrak{C}_{33} x_3 + 2\mathfrak{C}_{12} x_1 x_2 + 2\mathfrak{C}_{23} x_2 x_3$$
$$+ 2\mathfrak{C}_{31} x_3 x_1 = 0$$

$\mathfrak{C}_{(y-\lambda z)}^2 = 0$ ist also die Bedingungsgleichung für das λ von Schnittpunkten der Geraden (u) mit dem Kegelschnitt.

Um dieselbe bequem nach λ zu ordnen, benützen wir ihre symbolische Darstellung

$$[\mathfrak{C}_1 (y_1 - \lambda z_1) + \mathfrak{C}_2 (y_2 - \lambda z_2) + \mathfrak{C}_3 (y_3 - \lambda z_3)]^2 = 0.$$

Ordnen wir das Symbol nach λ, so erhalten wir

$$(\mathfrak{C}_y - \lambda \mathfrak{C}_z)^2 = 0 \text{ oder } \mathfrak{C}_y^2 - 2\lambda \mathfrak{C}_y \mathfrak{C}_z + \lambda^2 \mathfrak{C}_z^2 = 0;$$

hiebei sind die drei Ausdrücke $\mathfrak{C}_y^2$ $\mathfrak{C}_y \mathfrak{C}_z$ $\mathfrak{C}_z^2$ folgende Doppelsummen

$$\mathfrak{C}_y^2 = \Sigma\Sigma\, \mathfrak{C}_{hi}\, y_h y_i$$
$$\mathfrak{C}_y \mathfrak{C}_z = \Sigma\Sigma\, \mathfrak{C}_{hi}\, y_h z_i$$
$$\mathfrak{C}_z^2 = \Sigma\Sigma\, \mathfrak{C}_{hi}\, z_h z_i,$$

wenn h und i der Reihe nach die Werthe 1, 2, 3 annehmen.

Die Wurzeln einer quadratischen Gleichung

$$a\lambda^2 - 2b\lambda + c = 0$$

sind reell, gleich oder imaginär, je nachdem

$$b^2 - ac \quad > \quad = \quad \text{oder} \quad <$$

als Null ist, oder je nachdem

$$ac - b^2$$

negativ, Null oder positiv ist. Wir können nun zeigen, dass dieser Ausdruck für die vorliegende Gleichung $\mathfrak{C}\, C_u^2$ ist, dass also

$$\mathfrak{C}_y^2 . \mathfrak{C}_z^2 - (\mathfrak{C}_y \mathfrak{C}_z)^2 \equiv \mathfrak{C} C_u^2 \text{ ist.}$$

Beweis. Der genannte Ausdruck ist aus Producten von Doppelsummen zusammengesetzt, nämlich in folgender Weise:

$$\Sigma\Sigma\mathfrak{C}_{hi}y_h y_i . \Sigma\Sigma\mathfrak{C}_{hi}z_h z_i - (\Sigma\Sigma\mathfrak{C}_{hi}y_h z_i)^2$$

für h und i 1, 2, 3 eingesetzt.

Das Product zweier Doppelsummen ist eine vierfache Summe, welche das Product der allgemeinen mit verschiedenen Indices belegten Glieder zum allgemeinen Gliede hat. Es ist also

$$\Sigma\Sigma\mathfrak{C}_{hi}y_h y_i . \Sigma\Sigma\mathfrak{C}_{kl}y_k z_l = \Sigma\Sigma\Sigma\Sigma\mathfrak{C}_{hi}\mathfrak{C}_{kl}y_h y_i z_k z_l$$

für h, i, k, l 1, 2, 3 eingesetzt; ferner ist

$$(\Sigma\Sigma\mathfrak{C}_{hi}y_h z_i)^2 = \Sigma\Sigma\Sigma\Sigma\mathfrak{C}_{ki}\mathfrak{C}_{hl}y_h z_i y_k z_l.$$

Unser Ausdruck stellt sich also in folgender Gestalt dar:

$$\Sigma\Sigma\Sigma\Sigma(\mathfrak{C}_{hi}\mathfrak{C}_{kl}y_h y_i z_k z_l - \mathfrak{C}_{hi}\mathfrak{C}_{kl}y_h z_i y_k z_l)$$

für die Indices überall die Werthe 1, 2, 3 vorausgesetzt. Denken wir uns unter $h\ i\ k\ l$ feste Werthe der Indices, an deren Stelle mit jedem Gliede andere treten, so gehören zu der Werthgruppe

$$h\ i,\ k\ l$$

Permutationen, von denen wir folgende herausheben

$$k\ l,\ h\ i,$$

als Vertauschung der beiden Paare;

$$h\ l,\ k\ i,$$

als Vertauschung des zweiten und vierten Elementes; und

$$k\ i,\ h\ l,$$

als Vertauschung des ersten und dritten Elementes

Von jeder dieser Permutationen ausgehend, erhalten wir dieselbe vierfache Summe, so dass folgende vier Summen vollständig identisch sind.

$$\Sigma\Sigma\Sigma\Sigma\mathfrak{C}_{hi}\mathfrak{C}_{kl}y_h y_i z_k z_l - \mathfrak{C}_{hi}\mathfrak{C}_{kl}y_h z_i y_k z_l$$
$$\Sigma\Sigma\Sigma\Sigma\mathfrak{C}_{kl}\mathfrak{C}_{hi}y_k y_l z_h z_i - \mathfrak{C}_{kl}\mathfrak{C}_{hi}y_k z_l y_h z_i$$
$$\Sigma\Sigma\Sigma\Sigma\mathfrak{C}_{hl}\mathfrak{C}_{ki}y_h y_l z_k z_i - \mathfrak{C}_{hl}\mathfrak{C}_{ki}y_h z_l y_k z_i$$
$$\Sigma\Sigma\Sigma\Sigma\mathfrak{C}_{ki}\mathfrak{C}_{hl}y_k y_i z_h z_l - \mathfrak{C}_{ki}\mathfrak{C}_{hl}y_k z_i y_h z_l.$$

Nennen wir den einfachen Werth einer solchen Zeile M und addiren wir die vier Zeilen, so erhalten wir eine Gleichung zwischen $4M$ und einer vierfachen Summe von acht allgemeinen Summanden, welche, genau besehen, nichts anderes sind, als die acht Glieder des Productes

$$(\mathfrak{C}_{hi}\mathfrak{C}_{kl}-\mathfrak{C}_{hl}\mathfrak{C}_{ki})\,(y_h y_k-y_k z_h)\,(y_i z_l-y_l z_i),$$

so dass die Gleichheit besteht

$$4M=\Sigma\Sigma\Sigma\Sigma(\mathfrak{C}_{hi}\mathfrak{C}_{kl}-\mathfrak{C}_{ki}\mathfrak{C}_{ki})\,(y_h z_k-y_k z_h)\,(y_i z_l-y_l z_i).$$

Betrachten wir sämmtliche Factoren

$$\mathfrak{C}_{hi}\,\mathfrak{C}_{kl}-\mathfrak{C}_{hl}\,\mathfrak{C}_{ki}.$$

Es sind sämmtliche Partialdeterminanten der Determinante

$$\begin{vmatrix}\mathfrak{C}_{11} & \mathfrak{C}_{12} & \mathfrak{C}_{13}\\ \mathfrak{C}_{21} & \mathfrak{C}_{22} & \mathfrak{C}_{23}\\ \mathfrak{C}_{31} & \mathfrak{C}_{32} & \mathfrak{C}_{33}\end{vmatrix}=(\mathfrak{C})$$

und zwar jede 4mal wiederholt, 4×9 Determinanten.

Denn eine Partialdeterminante wird gebildet, indem man zwei beliebige Elemente $\mathfrak{C}_{hi}\,\mathfrak{C}_{kl}$ herausgreift und von ihrem Product das Product jener beiden abzieht, welche dieselben Zeilenzahlen h k aber vertauschte Columnenzahlen i l haben. Gehören die herausgegriffenen Elemente derselben Zeile oder Columne an, so wird $\mathfrak{C}_{hi}\,\mathfrak{C}_{kl}-\mathfrak{C}_{hl}\,\mathfrak{C}_{ki}=0$ und kommt demnach nicht in Betracht. Da nun die Determinante

$$\begin{vmatrix}\mathfrak{C}_{hi} & \mathfrak{C}_{hl}\\ \mathfrak{C}_{ki} & \mathfrak{C}_{kl}\end{vmatrix}$$

von jedem der vier Elemente einmal gebildet werden kann, so erscheint sie in der Gesammtheit der Producte

$$\mathfrak{C}_{hi}\,\mathfrak{C}_{kl}-\mathfrak{C}_{hl}\,\mathfrak{C}_{ki}$$

viermal, darunter zweimal mit entgegengesetztem Zeichen. Da nur solche Determinanten vorkommen können, im Ganzen aber nur neun verschiedene existiren, so repräsentirt $\mathfrak{C}_{hi}\,\mathfrak{C}_{kl}-\mathfrak{C}_{hl}\,\mathfrak{C}_{ki}$ in der That 4×9 Partialdeterminanten paarweise mit entgegengesetztem Zeichen. Diese Zeichenverschiedenheit wird aber in

dem Producte

$$(\mathfrak{C}_{hi}\mathfrak{C}_{kl}-\mathfrak{C}_{hl}\mathfrak{C}_{ki})\,(y_h z_k - y_k z_h)\,(y_i z_l - y_l z_i)$$

immer durch die gleichzeitige Zeichenänderung eines oder beider übrigen Factoren paralysirt; denn sie äussert sich entweder in einer Vertauschung der Zeilenzeiger $h\,k$, in diesem Falle ändert der zweite Factor das Zeichen, oder in einer Vertauschung der Columnenzeiger $i\,l$, dann thut es der dritte.

Verstehen wir unter

$$\mathfrak{C}_{hi}\,\mathfrak{C}_{kl}-\mathfrak{C}_{hl}\,\mathfrak{C}_{ki}$$

blos das allgemeine Glied von einmal neun Determinanten, so ist

$$4M = 4\Sigma(\mathfrak{C}_{hi}\mathfrak{C}_{kl}-\mathfrak{C}_{hl}\mathfrak{C}_{ki})\,(y_h z_k - y_k z_h)\,(y_i z_l - y_l z_i)$$

und M gleich der einmal genommenen Summe. Die beiden letzten Factoren sind je zwei Partialdeterminanten der Determinante

$$\begin{vmatrix} x_1 & x_2 & x_2 \\ y_1 & y_2 & y_3 \\ z_1 & z_2 & z_3 \end{vmatrix}$$

Setzen wir bei Bildung der einzelnen Glieder für h und k der Reihe nach

$$1\ 2,\quad 2\ 3,\quad 3\ 1,$$

so stellt

$$y_h z_k - y_k z_h$$

Unterdeterminanten vor.

In diesem Falle dürfen wir auch für den ersten und dritten Factor Unterdeterminanten setzen, denn die Zeichenstörung beim ersten documentirt sich als Vertauschung der Columnenzeiger $i\,l$ und wird durch die daraus folgende Zeichenstörung des dritten Factors gehoben. Nach einem bekannten Satz sind aber die Unterdeterminanten von

$$\begin{vmatrix} \mathfrak{C}_{11} & \mathfrak{C}_{12} & \mathfrak{C}_{13} \\ \mathfrak{C}_{21} & \mathfrak{C}_{22} & \mathfrak{C}_{23} \\ \mathfrak{C}_{31} & \mathfrak{C}_{32} & \mathfrak{C}_{33} \end{vmatrix}$$

gleich den Elementen der Determinanten $\mathfrak{C}$ jedesmal mit ihr selbst multiplicirt, also $\mathfrak{C}.C_{hi}$ und die Unterdeterminanten der

ersten Zeile in

$$\begin{vmatrix} x_1 & x_2 & x_3 \\ y_1 & y_2 & y_3 \\ z_1 & z_2 & z_3 \end{vmatrix}$$

nichts anderes als die entsprechenden Coordinaten $u_1\ u_2\ u_3$ von (u). Wir dürfen demnach die Doppelsumme

$$\Sigma\Sigma\mathfrak{C}.\, C_{hi}\, u_h\, u_i$$

an Stelle jener vierfachen setzen, und es ist

$$M = \mathfrak{C}\Sigma\Sigma\, C_{hi}\, u_h\, u_i,$$

was identisch ist mit

$$\underline{M = \mathfrak{C}.\, C_u^2} \text{ w. z. b. w.}$$

Die unendliche Gerade hat die Coordinaten 0 0 1. Substituiren wir diese in $\mathfrak{C}.\, C_u^2$, so verschwinden alle Glieder bis auf $\mathfrak{C}\ C_{33}$ und wir haben den Satz:

Ein Kegelschnitt ist Ellipse, Parabel oder Hyperbel, je nachdem $\mathfrak{C}.C_{33}$ positiv Null oder negativ ist. Von diesem Kennzeichen wollen wir auf die Kegelschnittschaar Anwendung machen, zuvor möge aber eine geometrische Bedeutung des Polynoms C_u^2 hier Platz finden.

Wir dürfen unter $u_1\ u_2\ u_3$ die wirklichen Perpendikel von den Ecken des Fundamentaldreieckes auf die Gerade (u) verstehen. Über das Zeichen dieser Perpendikel wollen wir folgende Annahme machen:

Haben mehrere Perpendikel von den drei Grundpunkten aus dieselbe Richtung, so erhalten sie dasselbe oder das entgegengesetzte Zeichen, je nachdem ihr Sinn von ihrem Grundpunkt aus gezählt derselbe oder der entgegengesetzte ist. Die Annahme des positiven Sinnes ist gleichgiltig.

Sind nun $u_1\ u_2\ u_3,\ v_1\ v_2\ v_3$ die Coordinatenperpendikel zweier parallelen Geraden (u) und (v), so ist ihre Entfernung e der Differenz je zweier solcher zusammengehöriger Perpendikel gleich. Es besteht also die Gleichung

$$e = u_1 - v_1 = u_2 - v_2 = u_3 - v_3.$$

Ist (v) eine zu (u) parallele Tangente des Kegelschnittes $C_v^2 = 0$, so müssen die Coordinaten

$$v_1 = u_1 - e_1 \quad v_2 = u_2 - e_2 \quad v_3 = u_3 - e_3,$$

wo $e_1 = e_2 = e_3 = e$ ist, die Gleichung C_v^2 erfüllen. Es ist

$$C_{u-e}^2 = 0 \quad \text{oder} \quad C_u^2 - 2C_u C_e + C_e^2 = 0$$

für $e_1 = e_2 = e_3 = e$ übergeht

$$C_e^2 \text{ in } e^2 . C_1^2 = e^2(C_{11} + C_{12} + C_{13} + C_{21} + C_{22} + C_{23} + C_{31} + C_{32} + C_{33})$$

$$\text{und } C_u C_e \text{ in } e\, C_u C_1 = e(C_{11}u_1 + C_{12}u_2 + C_{13}u_3 + C_{21}u_1 + C_{22}u_2 + \ldots).$$

Die Gleichung übergeht in

$$e^2 . C_1^2 - 2 . e C_1 C_u + C_u^2 = 0.$$

$\frac{C_u^2}{C_1^2}$ ist also das Product der Entfernungen der Geraden (u) von den ihr parallelen Tangenten des Kegelschnittes $C_v^2 = 0$.

Für $C_1^2 = 1$ ist C_u^2 selbst dies Product, so dass $C_1^2 = +1$ eine Art Normalform der Gleichung C_v^2 characterisirt.

Wenden wir uns zur Kegelschnittschaar, $A_u^2 = 0$, $B_u^2 = 0$ seien ihre Basiskegelschnitte; dann fügt sich ein jeder der Schaarkegelschnitte der Gleichung

$$C_u^2 \equiv A_u^2 - \lambda B_u^2 = 0,$$

deren Coëfficienten C_{hi} demnach mit $A_{hi} - \lambda B_{hi}$ übereinstimmen.

Der Mittelpunkt eines Kegelschnittes $C_u^2 = 0$ hat die Coordinaten $C_{13}\ C_{23}\ C_{33}$

$$x_1 = A_{13} - \lambda B_{13} \quad x_2 = A_{23} - \lambda B_{23} \quad x_3 = A_{33} - \lambda B_{33}$$

sind somit die Coordinaten der Schaarmittelpunkte, die demzufolge eine gerade der Reihe der Schaarkegelschnitte projectivisch zugeordnete Punktreihe bilden. Auf die Frage, welche dieser Mittelpunkte Hyperbeln, welche Ellipsen und Parabeln angehören, antwortet eine Discussion der hiefür characteristischen Function $\mathfrak{C} . C_{33}$. Dieselbe ist nach λ vom vierten Grade und ihre vier Wurzeln sind die drei Wurzeln der Gleichung $\mathfrak{C} = 0$ und der aus $C_{33} \equiv A_{33} - \lambda B_{33} = 0$ sich ergebende Werth $\lambda = \frac{A_{33}}{B_{33}}$, den wir δ nennen wollen, $C_{33} = 0$ characterisirt aber

eine Parabel; es gehören also die Coordinaten $A_{i_3} - \delta B_{i_3}$ $(i = 1, 2, 3)$ dem Mittelpunkte der Schaarparabel, d. h. dem unendlich fernen Punkte der Mittelpunktslinie an.

$\mathfrak{C} = 0$ ist das Kriterium dafür, dass der Kegelschnitt $C_u^2 = 0$ in zwei Punktepaare oder eine Doppelgerade zerfällt, je nachdem wir seine Punktecoordinaten-Gleichung oder seine Liniencoordinatengleichung im Auge haben. Nennen wir die drei Wurzeln der Gleichung

$$\mathfrak{C} = \begin{vmatrix} A_{11} - \lambda B_{11} & A_{12} - \lambda B_{12} & A_{13} - \lambda B_{13} \\ A_{21} - \lambda B_{21} & A_{22} - \lambda B_{22} & A_{23} - \lambda B_{23} \\ A_{31} - \lambda B_{31} & A_{32} - \lambda B_{32} & A_{33} - \lambda B_{33} \end{vmatrix} = 0$$

der Reihe nach $\alpha\ \beta\ \gamma$, so sind

$$\begin{aligned} &A_{i_3} - \alpha B_{i_3} \\ &A_{i_3} - \beta B_{i_3} \\ &A_{i_3} - \gamma B_{i_3} \end{aligned}$$

die Coordinaten der Mittelpunkte der drei Punktepaare. Da $\mathfrak{C}\, C_{33}$ als kritischer Ausdruck für die Punktcoordinatengleichung $\mathfrak{C}_x^2 = 0$ des Kegelschnittes abgeleitet wurde, so müssen wir, um consequent zu sein, die degenerirten Kegelschnitte

$$A_u^2 - \alpha B_u^2 = 0 \quad A_u^2 - \beta B_u^2 = 0 \quad A_n^2 - \gamma B_u^2 = 0$$

als Doppelgerade ansehen, welche wieder als degenerirte Parabeln betrachtet werden dürfen, so dass wir sagen können:

Die Schaar enthält vier Parabeln, deren Mittelpunkte $\alpha\,\beta\,\gamma\,\delta$ die Reihe der Schaarmittelpunkte in vier Gruppen trennen,

$$\alpha\beta, \quad \beta\gamma, \quad \gamma\delta, \quad \delta\alpha.$$

Bei stetiger Änderung des λ muss die Function $\mathfrak{C}C_{33}$ über jeden der Werthe $\alpha\beta\gamma\delta$ das Zeichen wechseln. Jeder dieser Werthe trennt also verkehrt bezeichnete Functionswerthreihen $\mathfrak{C}\,C_{33}$.

Nennen wir α jene Functionswurzel, welche von δ aus über das negative Gebiet der $\mathfrak{C}C_{33}$ erreicht wird, so gehören alle Punkte des Stückes $\delta\alpha$ auf der Mittelpunktlinie Hyperbeln an, auf $\alpha\beta$ sind lauter Ellipsenmittelpunkte, auf $\beta\gamma$ Hyperbelmittelpunkte und $\gamma\delta$ enthält wieder Mittelpunkte von Ellipsen, hiemit

ist der erste der angeführten Steiner'schen Sätze vollständig erwiesen, nämlich

Wenn die Mittelpunkte der drei Punktepaare einer Kegelschnittschaar $\alpha\beta\gamma$ heissen, und der unendlich ferne Punkt der Mittelpunktslinie δ, so gibt es nach der Lage der Mittelpunkte zwei Gruppen Ellipsen und zwei Gruppen Hyperbeln; $\alpha\beta\gamma\delta$ sind als Mittelpunkte von vier Parabeln anzusehen, $\alpha\beta$ $\gamma\delta$ enthalten die Mittelpunkte der Ellipsen, $\beta\gamma$ $\delta\alpha$ die Mittelpunkte der Hyperbeln.

Zusatz. Hat $\mathfrak{C} = 0$ nur eine reelle Wurzel, so existirt nur ein reelles Punktepaar, dessen Mittelpunkt die Kegelschnitte in eine Ellipsen- und eine Hyperbelgruppe theilt. In der Zeichnung erkennt man das aus dem Unendlichen kommende Hyperbelstück daran, dass es zwei der vier gemeinsamen Schaarkegelschnittstangenten schneidet, indem nur eine Hyperbel auf einer reellen Tangente den Mittelpunkt haben kann.

§. 2.

Über die Axen einer Kegelschnittschaar.

Man kann durch lineare Substitution die beiden Functionen C_u^2 und $u_1^2 + u_2^2$ zu gleicher Zeit in $\rho_1 v_1^2 + \rho_2 v_2^2 + \rho_3 v_3^2$ und $v_1^2 + v_2^2$ überführen, wobei ρ_1 ρ_2 ρ_3 drei von den Substitutions-Coëfficienten unabhängige Werthe und derart beschaffen sind, dass ρ_1 ρ_2 die Wurzeln der Gleichung

$$\begin{vmatrix} C_{11}-\rho & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22}-\rho & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} \end{vmatrix} = 0$$

sind, ρ_3 aber C_{33} gleichkommt.

Beweis. Das Problem der sogenannten orthogonalen Substitution, welche eine Function C_u^2 in $\sigma_1 v_1^2 + \sigma_2 v_2^2 + \sigma_3 v_3^2$ und zu gleicher Zeit $u_1^2 + u_2^2 + u_3^2$ in $v_1^2 + v_2^2 + v_3^2$ überführt, wird als bekannt vorausgesetzt. Die Coëfficienten σ sind die Wurzeln der Gleichung

$$\begin{vmatrix} C_{11}-\sigma & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22}-\sigma & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33}-\sigma \end{vmatrix} = 0$$

Die beiden in Rede stehenden Substitutionen sind specielle Fälle einer dritten, welche neben der Überführung der Function C_u^2 in eine Quadratsumme die gleichzeitige Unveränderlichkeit der Form

$$u_1^2 + u_2^2 + m^2 u_3^2$$

verlangt. Diese letzte Transformation kann durch folgende drei Substitutionen zuwege gebracht werden.

1.
$$\begin{aligned} u_1 &= x_1 \\ u_2 &= x_2 \\ mu_3 &= x_3 \end{aligned}$$

2. Die x werden durch orthogonale Substitution in y überführt.

3.
$$\begin{aligned} y_1 &= v_1 \\ y_2 &= v_2 \\ y_3 &= mv_3 \end{aligned}$$

Durch die Substitution 1) übergehen die Functionen

$$C_u^2 \equiv (C_1 u_1 + C_2 u_2 + C_3 u_3)^2 \text{ und } u_1^2 + u_2^2 + m^2 u_3^2$$

$$\text{in } (C_1 x_1 + C_2 x_2 + \frac{C_3}{m} x_3)^2 \text{ und } x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$$

durch orthogonale Substitution übergehen diese Functionen in

$$\sigma_1 y_1^2 + \sigma_2 y_2^2 + \sigma_3 y_3^2 \text{ und } y_1^2 + y_2^2 + y_3^2$$

und durch Substitution (3) verwandeln sich diese in

$$\rho_1 v_1^2 + \rho_2 v_2^2 + \rho_3 v_3^2 \text{ und } v_1^2 + v_2^2 + m^2 v_3^2,$$

was ursprünglich verlangt wurde.

Es erübrigt die ρ zu bestimmen, ρ_1 und ρ_2 kommen σ_1 und σ_2 gleich ρ_3 ist aber $\sigma_3 . m^2$.

Die σ entspringen der orthogonalen Transformation der Function Symb. $(C_1 x_1 + C_2 x_2 + \frac{C_3}{m} x_3)^2$, sind also Wurzeln der Gleichung

$$\begin{vmatrix} C_{11}-\sigma & C_{12} & \frac{C_{13}}{m} \\ C_{21} & C_{22}-\sigma & \frac{C_{23}}{m} \\ \frac{C_{31}}{m} & \frac{C_{32}}{m} & \frac{C_{33}}{m^2}-\sigma \end{vmatrix} = 0$$

Multipliciren wir die letzte Zeile und die letzte Columne mit m, so ergibt sich

$$\begin{vmatrix} C_{11}-\sigma & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22}-\sigma & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33}-m^2\sigma \end{vmatrix} = 0$$

als Gleichung für die Werthe σ.

Setzen wir nun $m = 0$, so resultirt daraus der Specialfall

$$C_u^2 = \rho_1 v_1^2 + \rho_2 v_2^2 + \rho_3 v_3^2$$
$$u_1^2 + u_2^2 = v_1^2 + v_2^2$$

und da $\rho_3 = m^2\sigma_3$, m^2 aber 0 ist, so muss, wenn ρ_3 endlich sein, d. h. nicht Null sein soll, σ_3 unendlich gross werden. In der That liefert die letzte Gleichung für σ für $m = 0$ eine unendlich grosse Wurzel, indem sie um einen Grad abnimmt und in die quadratische Gleichung

$$\begin{vmatrix} C_{11}-\sigma & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22}-\sigma & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} \end{vmatrix} = 0$$

übergeht.

Die beiden Wurzeln dieser Gleichung σ_1 und σ_2 sind gleich den beiden Coëfficienten ρ_1 und ρ_2.

Um den Grenzwerth $\rho_3 = \sigma_3 m^2$ in bestimmter Form zu erhalten, transformiren wir die Gleichung für σ in eine andere, welche die Wurzeln $\lambda = m^2\sigma$ besitzt, indem wir für $\sigma = \frac{\lambda}{m^2}$

substituiren. Dies ergibt

$$\begin{vmatrix} C_{11} - \frac{\lambda}{m^2} & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{12} - \frac{\lambda}{m^2} & C_{13} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

Multipliciren wir die beiden ersten Zeilen mit m^2, so resultirt

$$\begin{vmatrix} m^2 C_{11} - \lambda & m^2 C_{12} & m^2 C_{13} \\ m^2 C_{21} & m^2 C_{22} - \lambda & m^2 C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

Für $m = 0$ übergeht die Gleichung in $\lambda . \lambda . (C_{33} - \lambda) = 0$ und diese hat zwei Wurzeln 0, was zu erwarten war und eine endliche $\lambda = C_{33}$, welche keine andere als $m^2 \sigma_3 = \rho_{33}$ sein kann. Der Satz ist hiemit erwiesen.

Ist nun $C_u^2 = 0$ die Gleichung eines Kegelschnittes in hessischen Liniencoordinaten, so repräsentirt die hier durchgeführte Transformation die Transformation des Coordinatensystems auf die Axen als Coordinatenaxen. Die Coëfficienten der hiedurch herbeigeführten canonischen Gleichungsform

$$\rho_1 v_1^2 + \rho_2 v_2^2 + \rho_3 v_3^2 = 0$$

haben die Eigenschaft, den Axenlängen in folgender Weise proportional zu sein.

$$a^2 : b^2 : i^2 = \rho_1 : \rho_3 : \rho_3, \quad i^2 = -1.$$

Die Gleichung

$$\begin{vmatrix} C_{11} - \sigma & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22} - \sigma & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} \end{vmatrix} = 0$$

hat also den Quadraten der Axenlängen proportionale Wurzeln mit dem Proportionalitätsfactor

$$\frac{i^2}{\rho_{33}} = \frac{i^2}{C_{33}},$$

so dass

$$a^2 = -\frac{\rho_1}{C_{33}} \text{ und } b^2 = -\frac{\rho^2}{C_{33}}.$$

65 *

Ordnen wir die Gleichung nach σ, so erhalten wir

$$\begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} \sigma & C_{12} & C_{13} \\ o & C_{22} & C_{23} \\ o & C_{32} & C_{33} \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} C_{21} & \sigma & C_{13} \\ C_{21} & o & C_{23} \\ C_{31} & o & C_{33} \end{vmatrix}$$

$+\rho^2 C_{33} = 0$ oder da $\sigma_1 = \rho_1$, $\sigma_2 = \rho_2$ ist,

$$\mathfrak{C} - \rho(\mathfrak{C}_{11} + \mathfrak{C}_{22}) + \rho^2 C_{33} = 0.$$

Mit Hilfe dieses Theorems können wir zunächst die Frage beantworten, wann zwei Kegelschnitte ähnlich sind. Bei ähnlichen Kegelschnitten muss das Verhältniss $\frac{a^2}{b^2}$ eine bestimmte Grösse haben; suchen wir dieses auszurechnen.

Aus einer Gleichung zweiten Grades von der Form

$$m - nx + px^2 = 0$$

ergibt sich in nachstehender Weise eine Gleichung für die beiden Wurzelverhältnisse $\frac{\xi_1}{\xi_2}$ und $\frac{\xi_2}{\xi_1}$.

Es ist

$$1) \quad \xi_1 + \xi_2 = \frac{n}{p}$$

$$2) \quad \xi_1 \cdot \xi_2 = \frac{m}{p}.$$

Erhebt man 1. aufs Quadrat

$$(\xi_1 + \xi)^2 = \frac{n^2}{p^2}$$

und dividirt die neue Gleichung durch 2), so erscheint

$$\frac{\xi_1}{\xi_2} + 2 + \frac{\xi_2}{\xi_1} = \frac{n^2}{mp}$$

eine Gleichung für beide Verhältnisse.

Setzen wir

$$\frac{\xi_1}{\xi_2} = \mu,$$

so lautet sie

$$\mu + 2 + \frac{1}{\mu} = \frac{n^2}{mp}$$

$$\text{für } n = \mathfrak{C}_{11} + \mathfrak{C}_{22}$$
$$m = \mathfrak{C}$$
$$p = C_{33}$$

übergeht μ in $\frac{a^2}{b^2}$ und es ist unter dieser Voraussetzung

$$\mu + 2 + \frac{1}{\mu} = \frac{(\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22})^2}{\mathfrak{C}.C_{33}}$$

$\mu + 2 + \frac{1}{\mu}$ ist gleichzeitig mit μ selbst constant. Die Gleichung

$$\frac{(\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22})^2}{\mathfrak{C}.C_{33}} = c$$

liefert uns lauter ähnliche Kegelschnitte der Ebene.

Die constante c hat eine geometrische Bedeutung. Es ist

$$c = \frac{a^2}{b^2} + 2 + \frac{b^2}{a^2} = \frac{(a^2+b^2)^2}{a^2b^2}.$$

$\sqrt{a^2+b^2}$ ist der Radius des sogenannten Ortskreises der Schnittpunkte orthogonaler Tangenten.

a^2+b^2 und ab sind den Flächeninhalten des Kreises und des Kegelschnittes proportional.

c ist also das Verhältniss der Flächenquadrate des Ortskreises und des Kegelschnittes.

Eine Discussion der Gleichung

$$c = \frac{(\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22})^2}{\mathfrak{C}.C_{33}}$$

ordnet die dazu gehörigen ähnlichen Kegelschnitte nach c. — c ist gleichzeitig mit $\mathfrak{C}.C_{33}$ positiv und negativ und wird ∞ und 0 für die Werthe 0 und ∞ für $\mathfrak{C}.C_{33}$. Daraus folgt

1. $c = \infty$ repräsentirt alle Parabeln der Ebene.
2. $c = 0$. Dies kann nur dadurch eintreten, dass $\mathfrak{C}_{11}=\mathfrak{C}_{22}$ verschwindet. Dies ist die Bedingung dafür, dass die Gleichung

$$\mathfrak{C}_x \mathfrak{C}_y = 0$$

von den imaginären Kreispunkten erfüllt werde, dass also diese vom Kegelschnitt harmonisch getrennt werden, mit anderen Worten, dass der Kegelschnitt eine gleichseitige Hyperbel sei.

$c=0$ repräsentirt alle gleichseitigen Hyperbeln der Ebene und zwar als Doppelcurven, weil das Quadrat $(\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22})^2$ in 0 übergeht.

3. Zwischen $c=0$ und $c=+4$ ist $\mu=\frac{a^2}{b^2}$ imaginär. Dies folgt aus der Gleichung

$$\mu+2+\frac{1}{\mu}=c;$$

multiplicirt man sie mit μ, erhält man $\mu^2-(c-2)\mu+1=0$, deren Wurzeln nur reell sein können, wenn

$$(c-2)^2-4>0, \text{ d. h. } c>4 \text{ oder } c<0 \text{ ist.}$$

4: $c=4$ liefert alle Kreise der Ebene, weil hiefür $=\mu+1$ wird.

$c>4$ liefert Ellipsen,
$c<0$ Hyperbeln.

Anmerkung zu 3). Da die Annahme $4>c>0$ das Verhältniss $\frac{a^2}{b^2}$ imaginär macht, a^2 b^2 aber den Coëfficienten der kanonischen Form proportional sind, so haben die dieser Annahme entsprechenden Kegelschnitte Gleichungen mit imaginären Coëfficienten.

Betrachten wir die ähnlichen Kegelschnitte einer Schaar. Für einen Schaarkegelschnitt ist

$$c=\frac{(\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22})^2}{\mathfrak{C}C_{33}}$$

eine Function vierten Grades nach λ, denn es ist

$$\mathfrak{C}_{11}=\begin{bmatrix} A_{22}-\lambda B_{22} & A_{23}-\lambda B_{23} \\ A_{32}-\lambda B_{33} & A_{33}-\lambda B_{33} \end{bmatrix}$$

$$=\mathfrak{A}_{11}\cdot-\lambda(AB)_{11}+\lambda^2\mathfrak{B}_{11} \qquad \text{und analog}$$

$$\mathfrak{C}_{22}=\mathfrak{A}_{22}-\lambda(AB)_{22}+\lambda^2\mathfrak{B}_{22}.$$

Das Quadrat $(\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22})^2$ ist vom vierten Grade, $\mathfrak{C}$ vom dritten und C_{33} vom ersten Grade die Function

$$F=(\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22})^2-c.\mathfrak{C}C_{33},$$

welche 0 gesetzt die c zugehörigen Parameter λ ähnlicher Kegelschnitte der Schaar liefert, vom vierten Grade.

Es gibt also je vier ähnliche Kegelschnitte in der Schaar. Eine Discussion dieser Function ist geeignet, uns über die Anordnung der ähnlichen Kegelschnitte Aufschluss zu geben.

1. Die Wurzeln der Function liegen paarweise zwischen $\alpha\,\beta\,\gamma\,\delta$, denn für diese Werthe verschwindet $\mathfrak{C}C_{33}$ und die Function F erhält die positiven Werthe

$$(\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22})^2,\ \lambda=\alpha,\ \lambda=\beta,\ \lambda=\gamma,\ \lambda=\delta$$

die Wurzeln von F können also nur zu Zweien oder Vieren dazwischen liegen.

2. $(\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22})^2=0$ hat die Parameter $\lambda=\varepsilon_1$ $\lambda=\varepsilon_2$ der gleichseitigen Hyperbeln in der Schaar zu Wurzeln.

Für diese Werthe ist $\mathfrak{C}C_{33}$ negativ, und c ist constant. In jedem Falle erreicht die Function F für ε_1 und ε_2 gleichbezeichnete Werthe. Zwischen ε_1 und ε_2 können also die Wurzeln von F auch nur paarweise liegen.

3. Hat die Function F eine Wurzel, welche auch der derivirten Function

$$F'=2(\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22})\frac{d\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22}}{d\lambda}-c\frac{d\mathfrak{C}C_{33}}{d\lambda}$$

als Wurzel angehört, so ist diese Wurzel eine doppelte von F.

4. Nur für solche doppelte Wurzeln kann c ein Maximum oder Minimum werden, da die Bedingung für ein solches die Gleichung $F'=0$ ist.

Die geometrische Deutung dieser Sätze lässt schliessen:

1. Je vier ähnliche Kegelschnitte der Schaar sind paarweise in zwei der Gruppen $\alpha\beta$ $\beta\gamma$ $\gamma\delta$ $\delta\alpha$ vertheilt, d. h. in jeder Gruppe können nur zwei oder vier ähnliche Kegelschnitte vorkommen; solche mit negativem c, also Hyperbeln nur in $\beta\gamma$ und $\delta\alpha$, die mit positivem c, Ellipsen, nur in $\alpha\beta$ $\gamma\delta$.

2. Zwischen den Mittelpunkten der gleichseitigen Hyperbeln können ähnliche Kegelschnitte auch nur in Paaren auftreten.

Zusatz. Zwischen den Mittelpunkten zweier ähnlichen Kegelschnitte überhaupt können Mittelpunkte anderer ähnlicher nur in Paaren auftreten.

Beweis. Jenes Paar hätte die Constante c_1, dieses c_1+m, dann genügen die vier zu c_1 gehörigen Parameter der Gleichung

$$F=(\mathfrak{C}_{11}+C_{22})^2-c_1\mathfrak{C}C_{33}=0$$

und die zu c_1+m gehörigen der Gleichung

$$F_1 = (\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22})^2 - c_1\mathfrak{C}C_{33} - m\mathfrak{C}C_{33} = 0.$$

Da m constant ist und $\mathfrak{C}C_{33}$ für ähnliche Kegelschnitte gleichbezeichnet, so erreicht man auf dem Wege von einer Wurzel von F zur andern die Wurzeln von F_1 nur paarweise.

3. Es gibt vier Werthe von c, für welche von den vier ähnlichen Kegelschnitten zwei in einen zusammenfallen.

Beweis. Man zeigt, dass es nur vier Werthe c gibt, für welche F nur eine Doppelwurzel hat. Ist c ein solcher Werth, so muss die Doppelwurzel sowohl der Gleichung genügen:

$$F = (\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22})^2 - c\mathfrak{C}C_{33} = 0$$

als auch

$$F' = 2(\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22})\frac{d\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22}}{d\lambda} - c\frac{d\mathfrak{C}C_{33}}{d\lambda} = 0;$$

folglich auch der Eliminationsgleichung nach c.

$$\begin{vmatrix} (\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22})^2 & \mathfrak{C}C_{33} \\ 2(\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22})\frac{d\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22}}{d\lambda} & \frac{d\mathfrak{C}C_{33}}{d\lambda} \end{vmatrix} = 0$$

und umgekehrt muss jedes λ dieser Gleichung sowohl $F=0$ als auch $F'=0$ genügen. Es treten also so vielmal Doppelwurzeln von F auf, als diese Gleichung Wurzeln hat.

$\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22}$ lässt sich aus der Determinante als Factor herausheben. Die Wurzeln von $\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22}=0$ gehören den gleichseitigen Hyperbeln an, für diese ist $F = (\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22})^2$.

ε_1 und ε_2 stellen also ein Paar Doppelwurzeln von $|F_{c=0}$ vor. Für ein anderes c als $c=0$ sind im Allgemeinen Paare von Doppelwurzeln unmöglich, denn es müsste im Gegenfalle F ein vollständiges Quadrat einer Function $(\alpha_1-\beta_1\lambda+\gamma_1\lambda^2)$ multiplicirt mit einem Proportionalitätsfactor sein nnd diese Annahme führt zu Bedingungsgleichungen zwischen den Coëfficienten der Basiskegelschnitte, die eine beliebige Kegelschnittschaar nicht zulassen. Die noch übrigen Wurzeln der Eliminationsgleichung liefern also c mit nur einer Doppelwurzel.

Nach Heraushebung des Factors $\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22}$ bleibt für diese Wurzeln eine Gleichung vierten Grades übrig. Denn sie hat die Form

$$\begin{vmatrix} a_1-b_1\lambda+c_1\lambda^2 & a-b\lambda+c\sigma^2-d\lambda^3+e\lambda^4 \\ 2(-b_1+2c_1\lambda) & -b+2c\lambda-3d\lambda^2+4e\lambda^3 \end{vmatrix}=0$$

Anscheinend ist dieselbe vom fünften Grade. Zieht man jedoch von der 4fachen ersten die λ-fache zweite Zeile ab, so verschwinden die höchsten Potenzen $c_1\lambda^2$, $e\lambda^4$ zum Zeichen, dass sich die Glieder fünften Grades heben und dass demnach die Gleichung die Wurzel $\lambda=\infty$ hat. Die Bedeutung dieser Wurzel als Doppelwurzel ist belanglos.

4. Jeder der vier zusammenfallenden Kegelschnitte hat ein minimales oder maximales Axenverhältniss.

Discutiren wir, um dies zu zeigen, zunächst die Function

$$c=\frac{(\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22})^2}{\mathfrak{C}C_{33}};$$

indem wir λ als Abscissen c als zugehörige Ordinaten auftragen, erhalten wir ein Bild derselben.

Für die Werthe $\lambda=\alpha$, $\lambda=\beta$, $\lambda=\gamma$, $\lambda=\delta$ wird $c=\pm\infty$. Für $\lambda=\infty$ erhält c den Werth für den Basiskegelschnitt B, also

$$c_B=\frac{(\mathfrak{B}_{11}+\mathfrak{B}_{22})^2}{\mathfrak{B}B_{33}}.$$

Jenes λ, welches $c=4$ liefert, muss imaginär sein, denn wäre es reell, so entspräche ihm ein Kreis. Zu Kegelschnittschaaren, die einen Kreis enthalten, ist aber die Wahl der Basiskegelschnitte eingeschränkt, da die Mittelpunktslinie solcher Schaaren durch den Höhenpunkt des conjugirten Dreieckes laufen muss.

Für die beiden Ellipsengruppen der Werthe λ gibt es nur positive c. An den Grenzen dieser Gruppen wird es $+\infty$, und da es sich demnach in jeder derselben von $+\infty$ bis $+\infty$ stetig ändert, so findet in jeder der Gruppen $\alpha\beta$ $\gamma\delta$ mindestens ein Minimum von c statt, das im Allgemeinen den Werth 4 übersteigen wird.

Für die beiden Hyperbelgruppen haben wir drei Fälle zu unterscheiden:

1. $(\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22}) = 0$ hat imaginäre Wurzeln. Dann gibt es keine gleichseitigen Hyperbeln in der Schaar, in jeder der Hyperbelgruppen ändert sich c von $-\infty$ bis $-\infty$, in jeder muss daher mindestens ein Maximum von c eintreten, das kleiner als Null ist.

Die Function c hat in diesem Falle zum Mindesten die vier genannten $\frac{\text{Maxima}}{\text{Minima}}$. Da c aber in Folge der Gleichung $F = 0$ nur für die vier zusammenfallenden Kegelschnitte extreme Werthe haben kann, so hat es auch keine andern, und dieselben finden für die vier Kegelschnitte statt.

Die c darstellende Curve hat sodann folgende Gestalt:

Fig. 1.

2. Die Gleichung $\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22} = 0$ hat reelle Wurzeln und dieselben liegen in einer und derselben Gruppe, z. B. in $\beta\gamma$.

Für diese beiden Wurzeln muss in allen Fällen ein Maximum von c eintreten; denn der erste Differentialquotient $\frac{dc}{d\lambda}$ war für ε_1 und ε_2 Null und der zweite kann nicht Null werden, ohne dass ε_1 und ε_2 mit einander und mit einer der übrigen vier Wurzeln von $F' = 0$ zusammenfallen. Dann gilt aber für diesen zweiten Fall dieselbe Betrachtung wie für den ersten.

Dass das Verschwinden des zweiten Differentialquotienten für ε_1 und ε_2 die erwähnte Folge hat, ist aus Nachstehendem zu ersehen.

Die Bedingung für das Verschwinden der ersten zwei Differentialquotienten bei einer rationalen gebrochenen Function

$$\frac{f(x)}{\varphi(x)} \text{ ist } \frac{f'x}{\varphi'(x)} = \frac{f''(x)}{\varphi''(x)} = \frac{fx}{\varphi(x)}.$$

Dies ergibt für unsern Fall:

$$\frac{(\mathfrak{C}_{11} + \mathfrak{C}_{22})^2}{\mathfrak{C}\, C_{33}} = \frac{(\mathfrak{C}_{11} + \mathfrak{C}_{22})^{2\prime}}{\mathfrak{C}\, C'} = \frac{(\mathfrak{C}_{11} + \mathfrak{C}_{22})^{2\prime\prime}}{\mathfrak{C}\, C_{33}''}$$

Aus $\dfrac{(\mathfrak{C}_{11} + \mathfrak{C}_{22})^2}{\mathfrak{C}\, C_{22}} = \dfrac{(\mathfrak{C}_{11} + \mathfrak{C}_{92})^{2\prime\prime}}{\mathfrak{C}\, C_{33}''}$ folgt, dass ε_1 und ε_2 Wurzeln von $(\mathfrak{C}_{11} + \mathfrak{C}_{22})^{2\prime\prime}$ sein müssen, weil sie es für den linken Theil sind. Für jeden der Werthe ε_1 ε_2 muss also $(\mathfrak{C}_{11} + \mathfrak{C})^{2\prime\prime}$ verschwinden. Beide müssen also Doppelwurzeln von $(\mathfrak{C}_{11} + \mathfrak{C}_{22})^2$ sein.

$(\mathfrak{C}_{11} + \mathfrak{C}_{22})^{2\prime}$ besteht aus den beiden Wurzelfactoren $\lambda - \varepsilon_1$ $\lambda - \varepsilon_2$ und dem dritten Factor $\dfrac{d(\lambda - \varepsilon_1)(\lambda - \varepsilon_2)}{d\lambda}$.

Unter den Wurzeln dieses Factors muss somit eine mit ε_1 und eine mit ε_2 zusammenfallen, da derselbe aber nur eine hat, nämlich $\dfrac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}$, so folgt, dass $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ sei.

$(\mathfrak{C}_{11} + \mathfrak{C}_{22})'$ hat also die Wurzel $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, dann genügt jedoch diese Wurzel auch der Gleichung

$$\begin{vmatrix} (\mathfrak{C}_{11} + \mathfrak{C}_{22}) & \mathfrak{C}\, C_{33} \\ 2(\mathfrak{C}_{11} + \mathfrak{C}_{22})' & \mathfrak{C}\, C_{33}' \end{vmatrix} = 0,$$

welche die vier Wurzeln der zusammenfallenden Kegelschnitte liefert, w. z. b. w.

Zwischen zwei Maximalwerthen von c muss nothwendigerweise ein Minimalwerth liegen, wenn Stetigkeit besteht.

In der Gruppe, wo die beiden gleichseitigen Hyperbeln liegen, schliessen diese ein Minimum von c ein. Die Verhältnisse der übrigen Gruppen bleiben dieselben wie im ersten Falle. Es gibt also im Ganzen sechs extreme Werthe. Da diese nur für die

sechs Wurzeln von $F' = 0$ eintreten können, so treten sie auch actisch ein. Für die vier Kegelschnitte findet demnach auch diesmal ein Maximum, respective Minimum von c statt.

Die in diesem Falle c entsprechende Curve hat folgende Gestalt:

Fig. 2.

Die Äste $\delta\alpha$ $\alpha\beta$ dürfen von den gestrichelten Tangenten nicht getroffen werden, weil diese dann mehr Punkte mit der Curve gemein hätten, als der Grad erlaubt.

3. Die Wurzeln ε_1 und ε_2 sind in zwei Gruppen vertheilt. Dann unterscheiden wir zwei untergeordnete Fälle:

a) Alle Wurzeln der Gleichung $F' = 0$ sind reell. Dann sind die vier zusammenfallenden Kegelschnitte vier Ellipsen.

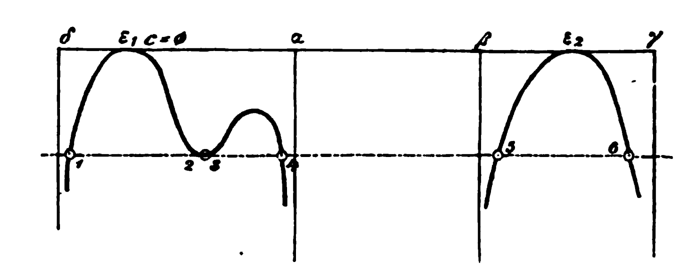
b) Zwei Wurzeln sind imaginär, dann findet der alleinstehende Fall statt, dass nur zwei zusammenfallende Kegelschnitte und zwar Ellipsen auftreten.

In jedem dieser beiden Fälle besitzt die Hyperbelgruppe ausser $c_{\varepsilon_1} = 0$, $c_{\varepsilon_2} = 0$ keine extremen Werthe von c.

Beweis. Die entgegengesetzte Annahme führt zu Widersprüchen in Zeichnung und Rechnung. Darnach können wir den Beweis in zweierlei Weise führen.

Angenommen, eine Hypelbelgruppe enthielte neben $c = 0$ noch ein extremes c, so hat dieses zweite noch ein drittes zur Folge. Ist nämlich das zweite ein Maximum, so muss zwischen diesem und dem Maximum $c = 0$ ein Minimum liegen und ist es ein Minimum, so kann es links und rechts nur über je ein Maximum zu kleineren Werthen gelangen, als es selber ist. In dieser Voraussetzung hat sodann der Hyperbelast folgende Gestalt:

Fig. 3.



Der Minimalwerth neben $c = 0$ müsste in derselben Hyperbelgruppe noch zweimal vorkommen, weil hinter den beiden Maximalwerthen die Function unter den Minimalwerth stetig sinkt. Ebenso müsste derselbe Minimalwerth in der anderen Hyperbelgruppe zweimal, also im Ganzen 6mal vorkommen, was im Widerspruche mit der Thatsache ist, dass jedem c nur vier Werthe λ entsprechen. Die c-Curve müsste im Widerspruche mit ihrem fünften Grad vom siebenten Grad sein.

Hat also die Gleichung $F' = 0$ neben ε_1 ε_2 noch vier reelle Werthe, so entsprechen ihnen Ellipsen, und da gerade so wie vorhin zwischen $+\infty$ und $+\infty$ bei vorausgesetzter Stetigkeit nur eine ungerade Zahl extremer Werthe vorkommen kann, so sind in einer Gruppe drei der Ellipsen, in der andern eine, wenn für alle vier Maximum oder Minimum eintritt. Es ist aber auch denkbar, dass für eine der Wurzeln der zweite Differentialquotient $\frac{d^2c}{d\lambda^2}$ verschwindet. Dann gäbe es blos zwei Minima, die dritte Wurzel müsste mit der vierten zusammenfallen und lieferte einen horizontalen Wendepunkt. Die beiden diesem Fall entsprechenden c-Curven sind folgende: (Siehe pag. 996.)

Fig. 4.

Sind zwei Wurzeln von $F=0$ imaginär, so entspricht c nachfolgende Curve. (Siehe pag. 997.)

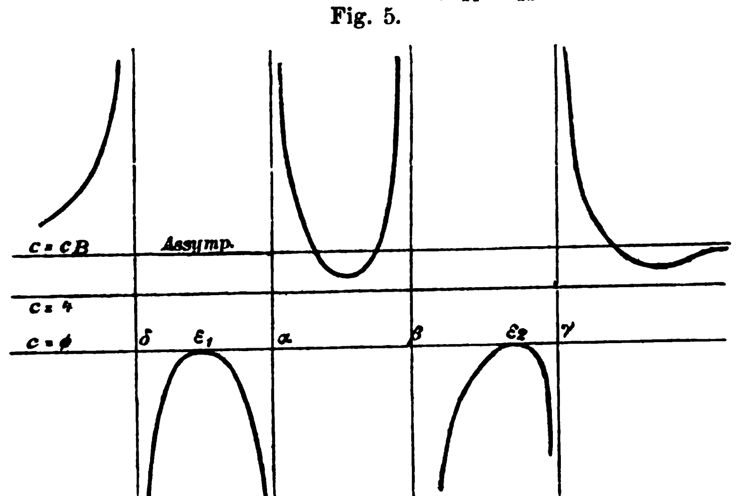
Wählt man eine Schaar zum Gegenstand der Untersuchung, in welcher ein Kreis vorkommt, so ist der ihm entsprechende Parameter immer eine Wurzel der Gleichung $F'=0$, so dass der Kreis ein zusammenfallender Kegelschnitt seiner Gruppe ist.

Beweis. Wählen wir einen Kreis zum ersten Basiskegelschnitt A, so liegt eine solche Schaar vor, wie sie verlangt wird. Die Bedingung hiefür ist bekanntlich $\mathfrak{A}_{11}=\mathfrak{A}_{22}$ und $\mathfrak{A}_{12}=0$, d. h. die Coëfficienten der Glieder x^2 und y^2 sind gleich und das Glied mit xy verschwindet.

Zuvor untersuchen wir die $c = 4$ entsprechenden λ einer Schaar. Die Gleichung für dieselben lautet $(\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22})^2-4\mathfrak{C}C_{33}=0$.

$\mathfrak{C}C_{33}$ ist gleich der Determinante $\begin{vmatrix}\mathfrak{C}_{11} & \mathfrak{C}_{12}\\ \mathfrak{C}_{21} & \mathfrak{C}_{22}\end{vmatrix}$

Fig. 5.



Setzen wir dieselbe in die Gleichung, so erhält diese die Formen

$$(\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22})^2-4(\mathfrak{C}_{11}\,\mathfrak{C}_{22}-\mathfrak{C}_{12}^{\,2}) = 0$$
$$(\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22})^2-4\,\mathfrak{C}_{11}\,\mathfrak{C}_{22}+4\mathfrak{C}_{12}^{\,2} = 0$$
$$\underline{(\mathfrak{C}_{11}-\mathfrak{C}_{22})^2+4\,\mathfrak{C}_{12}^{\,2} = 0}$$

Die Wurzeln dieser Gleichung sind sämmtlich imaginär und genügen paarweise den Theilgleichungen

1. $(\mathfrak{C}_{11}-\mathfrak{C}_{22})^2-2i\mathfrak{C}_{12} = 0$
2. $(\mathfrak{C}_{11}-\mathfrak{C}_{22})\ +2i\mathfrak{C}_{12} = 0.$

Ordnen wir beide nach λ, indem wir

$$\mathfrak{C}_{11} = \mathfrak{A}_{11}-\lambda(AB)_{11}+\lambda^2\mathfrak{B}_{11}$$
$$\mathfrak{C}_{22} = \mathfrak{A}_{22}-\lambda(AB)_{22}+\lambda^2\mathfrak{B}_{22}$$
$$\mathfrak{C}_{12} = \mathfrak{A}_{12}-\lambda(AB)_{12}+\lambda^2\mathfrak{B}_{12}$$

einsetzen. Man erhält

1. $$(\mathfrak{A}_{11}-\mathfrak{A}_{22})-2i\mathfrak{A}_{12}-\Big((AB)_{11}-(AB)_{22}-2i(AB)_{12}\Big)\lambda$$
$$+(\mathfrak{B}_{11}-\mathfrak{B}_{22}-2i\mathfrak{B}_{12})\lambda^2 = 0$$

$$2.\ (\mathfrak{A}_{11}-\mathfrak{A}_{22}+2i\mathfrak{A}_{12})-\left[(AB)_{11}-(AB)_{22}+2i(AB)_{12}\right]\lambda$$
$$+(\mathfrak{B}_{11}-\mathfrak{B}_{22}+2i\mathfrak{B}_{12})\lambda^2=0$$

Für den Fall als $\mathfrak{A}_{11}=\mathfrak{A}_{22}$ und $\mathfrak{A}_{12}$ Null ist, verschwinden die constanten Glieder beider Gleichungen und ihre vier Wurzeln sind

$$\lambda_1=0 \quad \lambda_2=\frac{(AB)_{11}-(AB)_{22}-2i(AB)_{12}}{\mathfrak{B}_{11}-\mathfrak{B}_{22}-2i\mathfrak{B}_{12}}$$

$$\lambda_3=0 \quad \lambda_4=\frac{(AB)_{11}-(AB)_{22}+2i(AB)_{12}}{\mathfrak{B}_{11}-\mathfrak{B}_{22}+2i\mathfrak{B}_{12}}$$

$\lambda=0$ entpricht dem Kegelschnitt A hier dem Kreise.

Tritt also in der Schaar ein Kreis auf, so ist seine Wurzel eine Doppelwurzel der Gleichung $F=0$, also eine einfache von $F'=0$ und der Kreis ein zusammenfallender Kegelschnitt.

Die Discussion der Function c geschah zum Zwecke der Untersuchung des Axenverhältnisses; sie mag jedoch auch als Übersicht über die Paare ähnlicher Kegelschnitte einer Schaar in den verschiedenen Fällen genommen werden. Man ersieht aus den Gestalten der Äste genau die Vertheilung der ähnlichen Paare zwischen den vier Parabeln, den gleichseitigen Hyperbeln und den zusammenfallenden Kegelschnitten.

Das Quadrat des Axenverhältnisses μ hängt mit c durch die Gleichung zusammen $c=\mu+2+\frac{1}{\mu}$ daraus ergibt sich zunächst

$$\frac{dc}{d\lambda}=\frac{d\mu}{d\lambda}-\frac{1}{\mu^2}\frac{d\mu}{d\lambda} \quad \text{oder} \quad 1.\quad \frac{d\mu}{d\lambda}=\frac{\frac{dc}{d\lambda}}{1-\frac{1}{\mu^2}}$$

d. h. mit Ausnahme des Falles $1-\frac{1}{\mu^2}$ verschwindet $\frac{d\mu}{d\lambda}$ nur wenn $\frac{dc}{d\lambda}$ verschwindet.

Differenziren wir 1) noch einmal nach λ, so ergibt sich für $\frac{d\mu}{d\lambda}=0$

$$2)\quad \frac{d^2\mu}{d\lambda^2}=\frac{\frac{d^2c}{d\lambda^2}}{1-\frac{1}{\mu^2}}$$

d. h. verschwindet der erste Differentialquotient $\frac{d\mu}{d\lambda}$, so verschwindet

der zweite $\frac{d^2\mu}{d\lambda^2}$ mit Ausnahme des Falles $1 - \frac{1}{\mu^2} = 0$ nur dann, wenn $\frac{dc^2}{d\lambda^2}$ verschwindet. — Aus diesen beiden Sätzen folgt aber unmittelbar:

Das quadrirte Axenverhältniss μ wird ein Minimum oder Maximum, wenn es c wird und $1 - \frac{1}{\mu^2}$ nicht verschwindet. Dabei braucht das Maximum von c nicht mit dem von μ übereinzustimmen.

Da nun $1 - \frac{1}{\mu^2}$ blos für $\mu = -1$ und $\mu = +1$ verschwinden kann, und diese Werthe der gleichseitigen Hyperbel und dem Kreis entsprechen, so ist erwiesen, dass das quadrirte Axenverhältniss und somit das Axenverhältniss selbst für jeden der vier zusammenfallenden Kegelschnitte ein Minimum oder Maximum wird, den Kreis und die gleichseitige Hyperbel ausgenommen.

Sehen wir zunächst, ob für $\mu = \pm 1$ $\frac{d\mu}{d\lambda}$ Null werden kann, denn nur dann wäre auch für diese Fälle ein extremer Werth möglich.

Wir wissen, dass in beiden Fällen, $\frac{dc}{d\lambda}$ verschwindet.

$\frac{d\mu}{d\lambda}$ erscheint somit in der unbestimmten Form

$$\left|\frac{d\mu}{d\lambda}\right|_{\mu=\pm 1} = \left|\frac{\frac{dc}{d\lambda}}{1-\frac{1}{\mu^2}}\right|_{\mu=\pm 1}$$

Wenden wir zur Ermittlung des wahren Werthes das gewöhnliche Verfahren an, differenziren wir Zähler und Nenner nach λ und substituiren dann. Es ist

$$\left|\frac{d\mu}{d\lambda}\right|_{\mu=\pm 1} = \left|\frac{\frac{d^2c}{d\lambda^2}}{+2\frac{1}{\mu^3}\frac{d\mu}{d\lambda}}\right|_{\mu=\pm 1}$$

$$\text{also} \quad \left|\left(\frac{d\mu}{d\lambda}\right)^2\right|_{\mu=\pm 1} = \left|\frac{d^2c}{d\lambda^2}\cdot\frac{\mu^3}{2}\right|_{\mu=\pm 1}$$

Trennen wir die Fälle. — Für die gleichseitige Hyperbel wird für gewöhnlich

$$\left.\frac{d^2c}{d\lambda^2}\frac{\mu^3}{2}\right|_{\mu=-1}, \text{ nicht Null}$$

$\frac{d\mu}{d\lambda}$ kann also für gewöhnlich nicht Null werden und das Axenverhältniss kann weder Maximum noch Minimum werden. Es wird aber ein Doppelwerth, d. h. wenn man μ ebenso als Funktion von λ abbildet wie c so hat die μ-Curve für $\mu = -1$ zwei Differentialquotientenwerthe

$$\left.\frac{d\mu}{d\lambda}\right|_{\mu=-1} = \pm - \frac{1}{2}\left|\frac{d^2c}{d\lambda^2}\right._{\mu=-1}$$

$\mu = -1$ bedeutet also einen Doppelpunkt mit zwei symmetrisch gegen die Abscissenaxe geneigten Tangenten.

Für $\mu = +1$, den Kreis wiederholen sich dieselben Schlüsse.

Wenn ε_1 und ε_2, die Parameter zu $\mu = -1$, zusammenfallen, so berührt, wie gezeigt wurde, der Hyperbelast der c-Curve die Abscissenaxe vierpunktig. Es verschwinden somit die Functionen

$$c \quad \frac{dc}{d\lambda} \quad \frac{d^2c}{d\lambda^2} \quad \frac{d^3c}{d\lambda^3};$$

$\frac{d^4c}{d\lambda^4}$ ist von Null verschieden.

In Folge der Formel

$$\left.\left(\frac{d\mu}{d\lambda}\right)^2\right|_{\mu=-1} = \frac{d^2c}{d\lambda^2}\ \frac{\mu^3}{2}$$

und in Folge der analog abzuleitenden Gleichungen

$$\left.\left(\frac{d^2\mu}{d\lambda^2}\right)^2\right|_{\mu=-1} = \frac{d^3c}{d\lambda^3}\ \frac{\mu^3}{2}$$

$$\left.\left(\frac{d^3\mu}{d\lambda^3}\right)^2\right|_{\mu=-1} = \frac{d^4c}{d\lambda^4}\ \frac{\mu^3}{2}$$

verschwinden die Differentialquotienten

$$\frac{d\mu}{d\lambda} \quad \frac{d^2\mu}{d\lambda^2} \quad \text{und} \quad \frac{d^3\mu}{d\lambda^3}$$

erhält zwei gleiche entgegengesetzte Werthe zu gleicher Zeit. Die μ-Curve erfährt also an der Stelle $\mu = -1$ in diesem Falle eine Verschlingung von der nebengezeichneten Gestalt

Für den Kreis ist eine solche dann möglich, wenn ε_1 und ε_2 getrennt sind, alle Wurzeln von $F' = 0$ reell und der Kreisparameter eine vierfache Wurzel von $F = o$ ist.

Die Gleichung

$$c = \mu + 2 + \frac{1}{\mu} = \frac{(\mu+1)^2}{\mu}$$

lässt alle Eigenthümlichkeiten der μ-Curve so genau übersehen, dass man ohne Construction ihre Gestalt angeben kann. (Fig. 2, pag. 1022.)

Eine Discussion der Gleichung ergibt:

Positivem c entsprechen zwei positive kleinere μ, deren Product 1 ist.

Negativem c entsprechen zwei negative μ deren Product 1 ist

Drei zugehörige Werthe c μ_1 μ_2 hängen durch die Gleichung zusammen

$$\mu_1 + \mu_2 + 2 = c.$$

$y = \infty$ $x = 0$ ist für beide Curven ein vierfacher Punkt mit den Assymptoten

$$x = \alpha \quad x = \beta \quad x = \gamma \quad x = \delta$$

$x = \infty$ $y = 0$ ist für die μ-Curven ein Doppelpunkt mit den Assymptoten $y = \mu_{1B}$ $y = \mu_{2B}$, das sind jene Werthe von μ, welche $c = c_B$ entsprechen.

$\mu = +1$ $\mu = -1$ sind weitere drei Doppelpunkte. Die ihnen entsprechenden c sind extreme Werthe von c.

Allen übrigen extremen Werthen von c entsprechen zu gleicher Zeit Maxima und Minima von μ.

Für $\mu = -\frac{1}{2}$ schneiden einander beide Curven.

In den Fusspunkten der vier Assymptoten $x = \alpha$ $x = \beta$ $x = \gamma$ $x = \delta$ schneidet die μ-Curve die Axe.

Kommen in der Schaar keine gleichseitigen Hyperbel vor und tritt kein Kreis auf, so zerfällt die μ-Curve in zwei durch die Parallelen $y = +1$ $y = -1$ getrennten Theile, von denen jeder für sich die Änderung der Axenverhältnisse in der Schaar veranschaulicht. Der andere Theil bildet die reciproken Werthe des ersten ab.

Treten reelle Doppelpunkte auf, so schlingen sich über die unpaaren beide Theile in ein Ganzes und schneiden sich über die paaren in einer Gruppe.

Figur 2 repräsentirt den Fall der ungetrennten reellen Wurzeln ε_1 ε_2 ohne Kreis.

Alles Erwiesene gibt zusammengefasst den zweiten der angeführten Steiner'schen Sätze:

Je vier Kegelschnitte einer Schaar sind ähnlich, die paarweise denselben Gruppen angehören, so dass man sagen kann:

Die Kegelschnitte einer jeden Gruppe sind paarweise ähnlich.

In jeder Gruppe gibt es einen einzigen Kegelschnitt, welcher keinem anderen derselben Gruppe ähnlich ist. Sein Mittelpunkt liegt zwischen den Mittelpunkten eines jeden Paares und sein Axenverhältniss ist ein Maximum und Minimum.

Es ist nöthig hinzuzusetzen, dass Abweichungen von diesem Satze möglich sind und zwar:

1. Es können auch drei Kegelschnitte in einer Gruppe vorkommen, die keinem anderen derselben Gruppe im Paar ähnlich sind und ein maximales und minimales Axenverhältniss haben.
2. Der Kreis hat als solcher Kegelschnitt kein extremes Axenverhältniss, dessgleichen die gleichseitige Hyperbel.
3. Es braucht in einer Hyperbelgruppe (bei getrennten ε) gar kein Maximum oder Minimum des Axenverhältnisses einzutreten.
4. Der Ausdruck paarweise bedeutet auch Doppelpaare.

Im Anschluss daran erörtern wir die Frage, ob ein ähnliches und ähnlich liegendes Paar auftreten kann.

Zwei Kegelschnitte liegen ähnlich, wenn die unendlich ferne Gerade ihre Chordale ist, wenn also die Substitution x_3 in den Kegelschnittsgleichungen auf dieselben Gleichungen zwischen x_1 und x_2 führt. Dies ist dann der Fall, wenn die Glieder ohne x_3 proportionale Coëfficienten haben.

Zwei ähnlich liegende Kegelschnitte müssen auch ähnlich sein.

Beweis: Für zwei Kegelschnitte C und D ist die Voraussetzung der ähnlichen Lage:

$$\mathfrak{C}_{11} = \mu\mathfrak{D}_{11} \quad \mathfrak{C}_{12} = \mu\mathfrak{D}_{12} \quad \mathfrak{C}_{22} = \mu\mathfrak{D}_{22}$$

Die Voraussetzung der ähnlichen Gestalt

$$\frac{(\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22})^2}{\mathfrak{C}C_{33}} = \frac{(\mathfrak{D}_{11}+\mathfrak{D}_{22})^2}{\mathfrak{D}D_{33}}$$

Diese folgt aus jener, da

$$(\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22})^2 = \mu^2(\mathfrak{D}_{11}+\mathfrak{D}_{22})^2$$

ist und

$$\mathfrak{C}C_{33} \equiv \begin{vmatrix} \mathfrak{C}_{11} & \mathfrak{C}_{12} \\ \mathfrak{C}_{21} & \mathfrak{C}_{22} \end{vmatrix} = \mu^2 \begin{vmatrix} \mathfrak{D}_{11} & \mathfrak{D}_{12} \\ \mathfrak{D}_{21} & \mathfrak{D}_{22} \end{vmatrix} \equiv \mu^2\mathfrak{D}D_{33}$$

Die ersten drei Gleichungen reichen also als Kennzeichen der Ähnlichkeit und ähnlichen Lage allein aus, w. z. b. w.

Wären $\mathfrak{C}$ und $\mathfrak{D}$ Kegelschnitte der Schaar $A_u^2 - \lambda B_u^2 = 0$, so hätte die über sie gemachte Annahme das Bestehen der drei Gleichungen zur Folge

$$\begin{aligned}
\mathfrak{A}_{11} - \lambda_1(AB)_{11} + \lambda_1^2\mathfrak{B}_{11} &= \mu(\mathfrak{A}_{11} - \lambda_2(AB)_{11} + \lambda_2^2\mathfrak{B}_{11}) \\
\mathfrak{A}_{12} - \lambda_1(AB)_{12} + \lambda_1^2\mathfrak{B}_{12} &= \mu(\mathfrak{A}_{12} - \lambda_2(AB)_{12} + \lambda_2^2\mathfrak{B}_{12}) \\
\mathfrak{A}_{22} - \lambda_1(AB)_{22} + \lambda_1\mathfrak{B}_{22} &= \mu(\mathfrak{A}_{22} - \lambda_2(AB)_{22} + \lambda_2^2\mathfrak{B}_{22})
\end{aligned}$$

Dies sind drei lineare Gleichungen zwischen den Grössen $\lambda_1 - \mu\lambda_2$ und $\lambda_1 - \mu\lambda_2$. Ihr Bestehen hat das Verschwinden der Determinante

$$\begin{vmatrix} \mathfrak{A}_{11} & (AB)_{11} & \mathfrak{B}_{11} \\ \mathfrak{A}_{12} & (AB)_{12} & \mathfrak{B}_{12} \\ \mathfrak{A}_{22} & (AB)_{22} & \mathfrak{B}_{22} \end{vmatrix} = 0$$

zur nothwendigen Voraussetzung.

Ein Paar ähnlich gelegener Kegelschnitte in der Schaar ist demnach nur möglich, wenn diese Gleichung als einschränkende Gleichung für die Wahl der Basiskegelschnitte besteht. Gilt diese Einschränkung, so muss umgekehrt zu jedem Kegelschnitt der Schaar mit dem Parameter λ_1 ein ähnlich gelegener existiren, denn aus zwei der Gleichungen ergeben sich bestimmte Werthe für $\lambda_1 - \mu\lambda_2 = a$ und $\lambda_1^2 - \mu\lambda_2^2 = b$.

Aus der ersten dieser Gleichheiten folgt

$$\mu = \frac{\lambda_1 - a}{\lambda_2}$$

und nach Substitution dieses Werthes in der zweiten ein Werth von λ_2

$$\lambda_2 = \frac{b - \lambda_1^2}{\lambda_1 - a}$$

Zu jedem Kegelschnitt der Schaar gibt es also einen und nur einen ähnlich gelegenen.

Die wirkliche Ausrechnung gestaltet sich aber einfacher.

Eliminiren wir aus den ersten beiden jener drei Gleichungen μ, so ist das Resultat

$$\begin{vmatrix} \mathfrak{A}_{11} - \lambda_1 (AB)_{11} + \lambda_1^2 \mathfrak{B}_{11} & \mathfrak{A}_{11} - \lambda_2 (AB)_{11} + \lambda_2^2 \mathfrak{B}_{11} \\ \mathfrak{A}_{12} - \lambda_1 (AB)_{12} + \lambda_1^2 \mathfrak{B}_{12} & \mathfrak{A}_{12} - \lambda_2 (AB)_{12} + \lambda_2^2 \mathfrak{B}_{22} \end{vmatrix} = 0$$

Diese Determinante ist nichts anderes, als die bekannte aus folgenden Gruppen nach dem Multiplicationsalgorithmus zusammengesetzte Determinantenform

$$\begin{matrix} \mathfrak{A}_{11} & (AB)_{11} & \mathfrak{B}_{11} \\ \mathfrak{A}_{12} & (AB)_{12} & \mathfrak{B}_{12} \end{matrix} \left| \begin{matrix} 1 & -\lambda_1 & \lambda_1^2 \\ 1 & -\lambda_2 & \lambda_2^2 . \end{matrix} \right.$$

Sie ist darnach mit dem Trinom identisch:

$$\begin{vmatrix} \mathfrak{A}_{11} & (AB)_{11} \\ \mathfrak{A}_{12} & (AB)_{12} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & -\lambda_1 \\ 1 & -\lambda_2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} (AB)_{11} & \mathfrak{B}_{11} \\ (AB)_{12} & \mathfrak{B}_{12} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} -\lambda_1 & \lambda_1^2 \\ -\lambda_2 & \lambda_2^2 \end{vmatrix}$$

$$+ \begin{vmatrix} \mathfrak{B}_{11} & \mathfrak{A}_{11} \\ \mathfrak{B}_{12} & \mathfrak{A}_{12} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_1^2 & 1 \\ \lambda_2^2 & 1 \end{vmatrix} = 0.$$

Dies kann man schreiben

$$\begin{vmatrix} \mathfrak{A}_{11} & (AB)_{11} \\ \mathfrak{A}_{12} & (AB)_{12} \end{vmatrix} (\lambda_1-\lambda_2) + \begin{vmatrix} (AB)_{11} & \mathfrak{B}_{11} \\ (AB)_{12} & \mathfrak{B}_{12} \end{vmatrix} \lambda_1\lambda_2(\lambda_1-\lambda_2)$$

$$+ \begin{vmatrix} \mathfrak{B}_{11} & \mathfrak{A}_{11} \\ \mathfrak{B}_{12} & \mathfrak{A}_{12} \end{vmatrix} \lambda_1-\lambda_2^2 = 0,$$

Kürzt man noch durch $\lambda_1-\lambda_2$, so bleibt

$$\begin{vmatrix} \mathfrak{A}_{11} & AB_{11} \\ \mathfrak{A}_{12} & AB_{12} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} AB_{11} & \mathfrak{B}_{11} \\ AB_{12} & \mathfrak{B}_{12} \end{vmatrix} \lambda_1\lambda_2 + \begin{vmatrix} \mathfrak{B}_{11} & \mathfrak{A}_{11} \\ \mathfrak{B}_{12} & \mathfrak{A}_{12} \end{vmatrix} (\lambda_1+\lambda_2) = 0.$$

Daraus erkennt man, dass die Mittelpunkte ähnlich gelegener Kegelschnitte in der Schaar eine quadratische Involution bilden. Die letzte Gleichung kann man auch schreiben

$$\begin{vmatrix} \mathfrak{A}_{11} & AB_{11} & \mathfrak{B}_{11} \\ \mathfrak{A}_{12} & AB_{12} & \mathfrak{B}_{12} \\ \lambda_1\lambda_2 & \lambda_1+\lambda_2 & 1 \end{vmatrix} = 0.$$

Es ist die Bedingungsdeterminante für die Schaar, in welcher die Elemente der letzten Zeile durch $\lambda_1\lambda_2$, $\lambda_1+\lambda_2$, 1 ersetzt wurden. Hätten wir die zwei letzten der drei Gleichungen zur Rechnung verwendet, so würden die Elemente der ersten Zeile durch $\lambda_1\lambda_2$ $\lambda_1+\lambda_2$ 1 vertreten worden sein und ebenso hätten wir sie durch die dritte Art der Auflösung in die zweite Zeile bringen können.

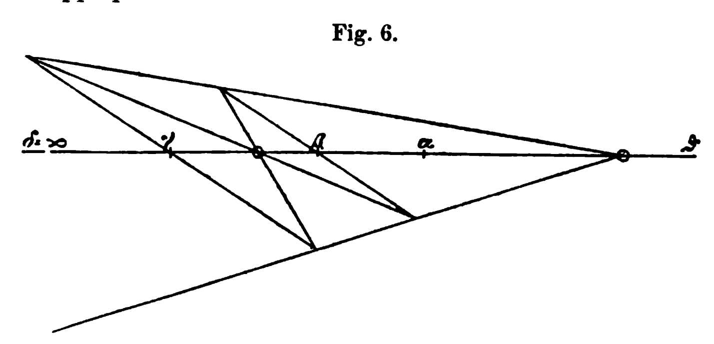
Jede Sehne je zweier Schaarkegelschnitte muss durch eine Ecke des conjugirten Dreieckes der Schaar gehen. Da in unserem Falle die unendliche Gerade als solche Sehne für unendlich viele Paare nachgewiesen wurde, so muss eine Ecke des conjugirten Dreieckes auf ihr liegen, mit anderen Worten: zwei Diagonalen des gemeinsamen Tangentenvierseits laufen parallel.

Jede Seite des conjugirten Dreieckes einer Schaar ist für die ganze Schaar Polare der gegenüberliegenden Dreieckseite. Mithin ist in unserem Falle die dritte Diagonale als Polare der unendlich fernen Ecke conjugirter Durchmesser zu den beiden andern Diagonalen für alle Kegelschnitte der Schaar; als solcher muss sie alle Mittelpunkte enthalten und fällt mit der Mittelpunktslinie zusammen. Die dritte Diagonale ist demnach identisch mit der Mittelpunktslinie.

Die beiden parallelen Diagonalen dürfen als ähnlich liegende Kegelschnitte aufgefasst werden, ihre Schnittpunkte mit der dritten

Diagonale der Mittelpunktslinie sind demnach zugeordnete Elemente der nachgewiesenen Involution. Ebenso ist die dritte Diagonale mit der eigentlichen Parabel ähnlich liegend, der Mittelpunkt ihres Punktepaares somit Centralpunkt der Involution. Das Punktepaar selbst trennt beide Paare harmonisch, stellt also die Doppelpunkte der Involution vor.

Fig. 6.



Sind diese Doppelpunkte reell, so schliesst das erste Paar der Parabelmittelpunkte $\beta\gamma$ alle anderen Paare der Involution entweder ein oder aus. Die eingeschlossenen sind Hyperbelmittelpunkte der Gruppe $\beta\gamma$, die ausgeschlossenen entweder Mittelpunkte der Hyperbelgruppe $\delta\alpha$ oder je ein Mittelpunkt der beiden Ellipsengruppen. In diesem Falle gehören die ähnlich liegenden Ellipsen verschiedenen, die ähnlich liegenden Hyperbeln denselben Gruppen an.

Sind die Doppelpunkte imaginär, so muss der Centralpunkt α der Involution die Elemente eines jeden Paares trennen, er muss zwischen $\beta\gamma$ liegen, trennt in dieser Eigenschaft eine Ellipsen- und eine Hyperbelgruppe von einer Hyperbel- und einer Ellipsengruppe. Sämmtliche ähnlich liegende Paare gehören also in diesem Falle verschiedenen Gruppen an, so dass man in diesem zweiten Falle den Zusatz Steiner's ohne Ausnahme aussprechen darf, nämlich:

Wenn ein Paar der Kegelschnitte ähnlich und ähnlich liegend sind, so existirt zu jedem Kegelschnitt der einen Gruppe ein ähnlich liegender der zweiten.

Dieser Fall findet statt, wenn zwei der Diagonalen parallel laufen. Ist das zum Centralpunkt gehörige Punkte-

paar jedoch real, so liegen die ähnlich liegenden Hyperbelpaare in derselben Gruppe.

Die Gleichung für die Coëfficienten der durch Transformation hergestellten canonischen Form

$$\mathfrak{C}-\rho(\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22})+\rho^2 C_{33}=0$$

gestattet auch Schlüsse auf die Axenlängen der Schaarkegelschnitte und auf den durch diese bedingten Flächeninhalt. Derselbe ist dem Axenproduct proportional. Aus der Relation

$$\rho_1 : \rho_2 : C_{33} = a^2 : b^2 : i^2$$

folgt für dieses die Formel

$$a^2 b^2 = \frac{\rho_1 \rho_2}{C_{33}^2}$$

Der obigen Gleichung gemäss ist $\rho_1 \rho_2$ dem constanten Glied derselben $\frac{\mathfrak{C}}{C_{33}}$ gleich.

Das Quadrat des Axenproductes also

$$a^2 b^2 = \frac{\mathfrak{C}}{C_{33}^3}$$

Daraus ersieht man:

1. In der Schaar gibt es je drei Kegelschnitte von gleichem Axenproduct, selbstverständlich entweder drei Ellipsen oder drei Hyperbeln. Denn ist m eine Zahl, der das Quadrat $a^2 b^2$ gleich sein soll, so ergeben sich die zugehörigen Kegelschnitte aus der Gleichung

$$\mathfrak{C}-mC_{33}^3=0$$

die vom dritten Grade nach λ ist. Für $m=0$ ergeben sich die drei uneigentlichen Parabeln $\mathfrak{C}=0$ für $m=\infty$ die dreifache eigentliche Parabel $C_{33}=0$.

$$\begin{array}{llll} \text{Für} & \lambda=\alpha & \text{wird} & m=0 \\ & \lambda=\beta & & m=0 \\ & \lambda=\gamma & & m=0 \\ & \lambda=\delta & & m=\pm\infty \end{array}$$

Da die Function m vor und hinter δ stetig verläuft, so muss es auf der Strecke $\alpha\beta$ den Mittelpunkt einer Ellipse mit maximalem

Axenproduct geben und in der Gruppe $\beta\gamma$ muss eine Hyperbel mit minimalem Quadrat des Axenproductes vorkommen. Dass es mehr extreme Werthe von m nicht geben kann, zeigt die Gleichung für die ihnen entsprechenden Parameter λ

$$\begin{vmatrix} \mathfrak{C} & C^3_{33} \\ \frac{d\mathfrak{C}}{d\lambda} & \frac{dC^3_{33}}{d\lambda} \end{vmatrix} = 0,$$

welche nach λ von zweitem Grade ist.

Diese Anordnung der Axenproducte ist in dem dritten der angeführten Sätze zum Ausdrucke gebracht, der lautet:

Je drei Kegelschnitte haben gleichen Flächeninhalt (Axenproduct), zwei ein numerisches Maximum desselben.

§. 3.

Verallgemeinerung der vorangehenden Theorie. Conjugirte Punkte, Durchmesser und Axen in der Schaar.

Wir fanden am Anfang des ersten Paragraphen, dass die Gleichung

$$\mathfrak{C}_y{}^2 - 2\lambda\mathfrak{C}_y\mathfrak{C}_z + \lambda^2\mathfrak{C}_z^2 = 0$$

zwei Wurzeln $\lambda_1\lambda_2$ liefere, für welche die Binome

$$y_1 - \lambda z_1 \; y_2 - \lambda z_2 \; y_3 - \lambda z_3$$

Die Coordinaten der Schnittpunkte des Kegelschnittes $\mathfrak{C}_x^2 = 0$ mit der Geraden (yz) darstellten, und dass die Discriminante dieser Gleichung $(\mathfrak{C}_y\mathfrak{C}_z)^2 - \mathfrak{C}_y^2\mathfrak{C}_z^2$ identisch sei mit dem Polynom $\mathfrak{C}.C_u^2$.

Die Werthe $\lambda_1\lambda_2$ sind dem Schnittverhältniss der Schnittpunkte (m) (n) bezüglich der Punkte (y) (z) proportional, so dass das Doppelverhältniss $(yzmn) = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ gesetzt werden darf. Bezeichnen wir es mit σ, so ist

$$\sigma = \frac{\mathfrak{C}_y\mathfrak{C}_z + \sqrt{-\mathfrak{C}C^2_u}}{\mathfrak{C}_y\mathfrak{C}_z - \sqrt{-\mathfrak{C}C_u{}^2}}$$

woraus folgt

$$\frac{\sigma+1}{\sigma-1} = \frac{\mathfrak{C}_y\mathfrak{C}_z}{\sqrt{-\mathfrak{C}C^u}}$$

oder endlich

$$\left(i\frac{\sigma+1}{\sigma-1}\right)^2 = \frac{(\mathfrak{C}_y\mathfrak{C}_z)^2}{\mathfrak{C}C^2_u} = c'$$

Der Nenner dieser Function c' geht für ein Punktepaar auf der unendlichen Geraden in $\mathfrak{C}C_{33}$ über und der Zähler

$$(\mathfrak{C}_y\mathfrak{C}_z)^2 = (\Sigma\Sigma\mathfrak{C}_{hi}y_h z_i)_2 \quad {\scriptstyle hi=1,2,3,}$$

verwandelt sich für die imaginären Kreispunkte auf der unendlich fernen Geraden

$$y_1 : y_2 : y_3 = 1 : \quad i : 0$$
$$z_1 : z_2 : z_3 = 1 : -i : 0$$

in $\mathfrak{C}_{11} + \mathfrak{C}_{22}$.

Die Function c' geht also in die Function c des vorangehenden Paragraphen über, sobald man für (y) (z) die imaginären Kreispunkte (i) $(-i)$ setzt und wir können die dort durchgeführte Discussion von c als speciellen Fall einer allgemeineren ansehen, der Discussion von c'.

$c' = \frac{(\mathfrak{C}_y\mathfrak{C}_z)^2}{\mathfrak{C}C^2_u}$ ordnet die Kegelschnitte der Ebene bezüglich ihres Doppelverhältnisses mit (y) (z). Einem constanten c' entspricht ein constantes $\sigma = (yzmn)$ und diesem entsprechen einmal unendlich viele Punktepaare auf (yz), die zwei projectivische Punktreihen darstellen.

Alle Kegelschnitte, welche durch jedes dieser Paare gehen, gehören demselben c' zu.

c' ist gleichzeitig mit $\mathfrak{C}C^2_u$ positiv oder negativ und wird ∞ und Null für die Werthe Null und ∞ von $\mathfrak{C}C^2_u$. Daraus folgt:

1. $c' = \infty$ repräsentirt alle Kegelschnitte $C^2_u = 0$ d. s. alle, welche $(u) \equiv (yz)$ berühren und alle Doppelgerade $\mathfrak{C} = 0$ der Ebene, die mit (u) gleichfalls zusammenfallende Punkte gemein haben. Nennen wir alle Kegelschnilte $c' = \infty$ u-Parabeln.

2. $c' = 0$ repräsentirt alle Kegelschnitte $(\mathfrak{C}_y\mathfrak{C}_z)^2 = 0$, das sind alle eigentlichen und uneigentlichen Kegelschnitte, bezüglich derer (y) (z) conjugirte Punkte sind u. zw. als Doppelcurven. Nennen wir dieselben die zu (y) (z) conjugirten oder harmonischen Kegelschnitte.

3. $c' > 0$ repräsentirt alle die Gerade (u) imaginär schneidenden und

4. $c' < 0$ alle die Gerade u reell schneidenden Kegelschnitte.

5. $c' = -1$ repräsentirt alle Kegelschnitte, die durch einen der Punkte (y) (z) laufen, auch durch beide, denn es wird

$$\left|\left(i\frac{\sigma+1}{\sigma-1}\right)^2 = -1\right.$$

$$\sigma = 0 \text{ oder}$$

$$\sigma = \infty$$

für beide übergeht $\mathfrak{C}_y^2$ und $\mathfrak{C}_z^2$ in Null

$$c' = \frac{(\mathfrak{C}_y \mathfrak{C}_z)^2}{\mathfrak{C}_y^2 . \mathfrak{C}_z^2 - (\mathfrak{C}_y \mathfrak{C}_z)^2} = -1$$

6. Auch imaginäre Verhältnisse σ erfahren reelle Deutung, so entspricht $c = +1$, $\sigma = i^3$ und bedeutet, dass $2(\mathfrak{C}_y \mathfrak{C}_z)^2 = \mathfrak{C}_y^2 \mathfrak{C}_z^2$ sei. Alle u nicht schneidenden Kegelschnitte müssen imaginäres Doppelverhältniss haben.

Hätten wir die einander durch c' zugeordneten Kegelschnitte einer Schaar zu bestimmen, so haben wir unter

$$\mathfrak{C}_y \mathfrak{C}_z = \Sigma\Sigma \mathfrak{C}_{hi} y_h z_i \text{ die } \Sigma\Sigma \mathfrak{A}_{hi} y_h z_i - \lambda (AB)_{hi} y_h z_i + \lambda^2 \mathfrak{B}_{hi} y_h z_i$$

zu verstehen, unter $C_u^2 \ldots . A_u^2 - \lambda B_u^2$ und unter $\mathfrak{C}$ die aus $A_{hi} - \lambda B_{hi}$ gebildete Determinante, also genau dieselbe wie in § 2.

Die Gleichung

$$c' = \frac{(\mathfrak{C}_y \mathfrak{C}_z)^2}{\mathfrak{C} C_u^2}$$

unterscheidet sich also von

$$c = \frac{(\mathfrak{C}_{11} + \mathfrak{C}_{22})}{\mathfrak{C} C_{33}}$$

durch gar nichts als die Coëfficienten, die c'-Curve hat demnach genau dieselben Eigenthümlichkeiten wie die c-Curve und wir können ohne weiters folgende allgemeine Sätze aussprechen:

1. Wenn die Schnittpunkte der drei Doppelgeraden einer Schaar mit der einer Geraden (u) conjugirten Geraden $\alpha\beta\gamma$ heissen und der Schnittpunkt dieser Geraden mit (u) selbst δ, so gibt es nach der Lage der Pole von (u) zwei Gruppen von Schaarkegelschnitten, welche (u) schneiden und zwei Gruppen, an denen (u) vorübergeht. $\alpha\beta\gamma\delta$ sind als Pole von vier u-Parabeln anzusehen. $\alpha\beta\gamma$

enthalten die Pole der (u)-meidenden, $\beta\gamma$ $\delta\alpha$ die Pole der (u)-schneidenden Kegelschnitte.

2. Je vier Kegelschnitte einer Schaar theilen zwei vorgelegte Punkte nach demselben Doppelverhältniss und dieselben gehören paarweise denselben Gruppen an.

In jeder Gruppe gibt es im Allgemeinen einen oder drei Kegelschnitte, welche mit keinem andern zu Paaren dasselbe Doppelverhältniss haben. Der Pol eines solchen Kegelschnittes liegt, wenn er allein in der Gruppe ist, zwischen den Polen eines jeden Paares und sein Doppelverhältniss ist mit Ausnahme des Falles $\sigma = -1$ ein Maximum und Minimum. Dies letztere zeigt die Formel

$$\frac{d\sigma}{d\lambda} = \frac{dc'}{d\lambda} \cdot \left(-\frac{1}{4} \frac{(1-\sigma)^3}{1+\sigma} \right)$$

Die Untersuchung der Beziehungen der Schaarkegelschnitte zu ihren conjugirten Punktepaaren führt zu Eigenschaften der conjugirten Durchmesser und Axenrichtungen.

Zu jedem Punktepaar (y) (z) gehören zwei Schaarkegelschnitte mit dem Doppelverhältniss $\sigma = -1$, ihre Parameter ergeben sich aus der Gleichung $\mathfrak{C}_y \mathfrak{C}_z = 0$, die nach λ geordnet die Gestalt annimmt

$$\mathfrak{A}_y \mathfrak{A}_z - \lambda[(AB)_y (AB)_z] + \lambda^2 \mathfrak{B}_y \mathfrak{B}_z = 0$$

wo

$$\mathfrak{A}_y \mathfrak{A}_z = \Sigma\Sigma\, \mathfrak{A}_{hi} y_h z_i$$
$$\mathfrak{B}_y \mathfrak{B}_z = \Sigma\Sigma\, \mathfrak{B}_{hi} y_h z_i$$
$$AB_y AB_z = \Sigma\Sigma\, (AB)_{hi} y_h z_i \text{ ist.}$$

Zu jedem Schaarkegelschnitt und einem ihm conjugirten Punktepaar gehört also noch ein Kegelschnitt, der dieses Punktepaar zum conjugirten hat und nur einer. Denken wir uns das Punktepaar im Unendlichen, so übergeht diese Bemerkung in den Steiner'schen Satz:

Jedes Paar conjugirter Durchmesser eines Schaarkegelschnittes ist im Allgemeinen mit einem Paar nur noch eines andern parallel, daher haben die Kegelschnitte auch paarweise parallele Axen.

Für gewisse Punktepaare fallen die beiden ihnen conjugirten in einen zusammen, wir wollen sie die isolirten Punktepaare nennen. Es sind jene, für welche die beiden Wurzeln der Gleichung

$\mathfrak{C}_y\mathfrak{C}_z = 0$ zusammenfallen. Für solche Punktepaare muss die Wurzel λ auch die Gleichung

$$\frac{d\mathfrak{C}_y\mathfrak{C}_z}{d\lambda} = 0$$

erfüllen und endlich müssen die Coordinaten solcher Punktepaare der Eliminationsgleichung bei der nach λ genügen.

Es lässt sich nun zeigen, dass

1. **Auf jeder Geraden der Ebene jedem Schaarkegelschnitt nur ein einziges isolirtes Paar entspreche.**

Beweis: Denken wir uns unter λ den Parameter eines bestimmten Kegelschnittes, so muss für jedes ihm conjugirte Punktepaar die Gleichung bestehen:

$$1.\ \mathfrak{C}_y\mathfrak{C}_z \equiv \Sigma\Sigma\, \mathfrak{A}_{hi} y_h z_i - \lambda\Sigma\Sigma AB_{hi} y_h z_i + \lambda^2\Sigma\Sigma\mathfrak{B}_{hi} y_h z_i = 0.$$

Ist das Paar ein isolirtes, so genügt es auch der derivirten Gleichung:

$$2.\ -\Sigma\Sigma AB_{hi} y_h z_i + 2\lambda\Sigma\Sigma\mathfrak{B}_{hi} y_h z_i = 0$$

und liegt es auf derselben Geraden, den Gleichungen;

$$3.\ \begin{array}{l} m_1 - \lambda_1 n_1 = y_1 \\ m_2 - \lambda_1 n_2 = y_2 \\ m_3 - \lambda_1 n_3 = y_3 \end{array} \qquad 4.\ \begin{array}{l} m_1 - \lambda_2 n_1 = z_1 \\ m_2 - \lambda_2 n_2 = z_2 \\ m_3 - \lambda_3 n_3 = z_3 \end{array}$$

Für die Gleichung 1. können wir die Differenz aus 1. und 2 setzen

$$5.\ 2\Sigma\Sigma\mathfrak{A}_{hi} y_h z_i - \lambda\Sigma\Sigma AB_{hi} y_h z_i = 0.$$

Jene Punkte, welche den Gleichungen 2., 3., 4., 5. zugleich genügen, sind die gesuchten. Wir können durch Auflösung zeigen, dass nur ein Paar dies thut. Durch Substitution der Gleichungen 3. und 4. in 1. und 2. erhalten wir zwei Gleichungen von der Form

$$6.\ a_1\lambda_1\lambda_2 + (\lambda_1 + \lambda_2) b_1 + c_1 = 0$$
$$7.\ a_2\lambda_1\lambda_2 + (\lambda_1 + \lambda_2) b_2 + c_2 = 0.$$

λ_1 und λ_2 sind also die Wurzeln einer quadratischen Gleichung

$$\begin{vmatrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \end{vmatrix} x^2 + \begin{vmatrix} b_1 & c_1 \\ b_2 & c_2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} c_1 & a_1 \\ c_2 & a_2 \end{vmatrix} x = 0$$

und gemeinsame Elemente der durch die beiden Gleichungen dargestellten Involutionen, bilden also blos ein Punktepaar w. z. b. w. für die unendliche Gerade übergeht der Satz in den Steiner'schen:

Jeder der Schaarkegelschnitte hat ein besonderes Paar conjugirter Durchmesser, welches mit keinem Paar conjugirter Durchmesser irgend eines der übrigen parallel ist.

2. Es lässt sich beweisen, dass in der ganzen Schaar blos zwei Kegelschnitte existiren von der Eigenschaft, dass ihre zwei isolirten Paare auf einer Geraden ein beliebiges vorgelegtes Punktepaar auf dieser Geraden harmonisch trennen und vier Kegelschnitte, dass ihre isolirten Paare mit dem Punktepaar dasselbe Doppelverhältniss haben, so dass man sagen kann:

Je vier Kegelschnitte einer Schaar haben auf einer Geraden isolirte Paare von demselben Doppelverhältniss bezüglich zweier Punkte auf derselben.

Beweis: Um ihn zu führen, haben wir in den Gleichungen des vorigen Absatzes statt λ_2 den Parameter λ als Unbekannte zu betrachten und dieses λ_2 durch die Gleichung $\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = c$ zu eliminiren. Diese Gleichung drückt die Forderung aus, dass das Doppelverhältniss $\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$ der gesuchten Punktepaare bezüglich der Punkte (m) (n) ein constantes sei.

Statt einer der Gleichungen 2., 5. oder 1. des vorigen Absatzes benützen wir zur Auflösung nach $\lambda\ \lambda_1\ y_1\ y_2\ y_3\ z_1\ z_2\ z_3$, die Eliminationsgleichung von zweien derselben, die Diskriminantengleichung von 1., welche lautet:

$$1.\quad (AB_y AB_z)^2 - 4(\mathfrak{A}_y\mathfrak{A}_z)(\mathfrak{B}_y\mathfrak{B}_z) = 0.$$

Jedes Punktepaar (y) (z), das dieser genügt, ist ein isolirtes der Schaar. Alle Punktepaare, welche ihr und einer der Gleichungen 2., 5., 1. von vorhin genügen z. B. 2.

$$2.\quad \lambda = \frac{(AB_y AB_z)}{2\mathfrak{B}_y\mathfrak{B}_z}$$

sind isolirte Punktepaare desselben Schaarkegelschnittes vom Parameter λ und alle Paare, welche diesen beiden Gleichungen und auch den folgenden genügen:

$$3.\ \begin{aligned} m_1-\lambda_1 n_1 &= y_1 \\ m_2-\lambda_1 n_1 &= y_2 \\ m_3-\lambda_1 n_1 &= y_3 \end{aligned} \qquad 4.\ \begin{aligned} m_1-c\lambda_1 n_1 &= z_1 \\ m_2-c\lambda_1 n_1 &= z_2 \\ m_3-c\lambda_1 n_1 &= z_3 \end{aligned}$$

sind isolirte Punktepaare des Kegelschnittes λ_1 und theilen das Punktepaar (m) (n) nach dem Doppelverhältniss c.

Wir substituiren nun 3. und 4. in 1. und erhalten jene λ_1, für welche Kegelschnitte der Schaar überhaupt (m) (n) nach dem Doppelverhältniss c theilen, jedem dieser λ_1 entspricht ein einziges Punktepaar und jedem Punktepaar ein einziger Kegelschnitt λ aus Gleichung 2.

Soviel λ_1, soviel Schaarkegelschnitte entsprechen unserer Forderung.

Die Gleichung 1. hat bezüglich der y und z den vierten Grad, der durch die lineare Substitution auf λ_1 übergeht. Es gibt also factisch je vier Kegelschnitte von der genannten Eigenschaft.

Für $c = -1$ werden die Punkte (m) (n) harmonisch getheilt.

Für diesen Fall gestaltet sich die Substitution, wie folgt. Ein Ausdruck von der Form

$$\mathfrak{C}_y\mathfrak{C}_z = \Sigma\Sigma\, \mathfrak{C}_{hi} y_h z_i$$

übergeht in

$$\begin{aligned} &\Sigma\Sigma\mathfrak{C}_{hi}(m_h-\lambda_1 n_h)(m_i+\lambda_1 n_i) \\ = &\Sigma\Sigma\mathfrak{C}_{hi} m_h m_i - \lambda_1(\Sigma\Sigma\mathfrak{C}_{hi} m_h n_i - \Sigma\Sigma\mathfrak{C}_{hi} n_h m_i) - \lambda_1^2\Sigma\Sigma n_h n_i. \end{aligned}$$

Der Coëfficient von λ_1 wird Null und der Ausdruck erhält die Form

$$\Sigma\Sigma\mathfrak{C}_{hi} m_h m_i - \lambda_1^2\Sigma\Sigma n_h n_i$$

oder symbolisch geschrieben

$$\mathfrak{C}_m^2 - \lambda_1^2\mathfrak{C}_n^2$$

Lassen wir nun für $\mathfrak{C}$ der Reihe nach $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, (AB) eintreten, so erhalten wir die Theile der Gleichung 1., welche sodann die Form hat:

$$[(AB)_m^2 - \lambda_1^2(AB)_n^2]^2 = 4(\mathfrak{A}_m^2 - \lambda_1^2\mathfrak{A}_n^2)(\mathfrak{B}_m^2 - \lambda_1^2\mathfrak{B}_n^2).$$

Dies ist eine quadratische Gleichung in Bezug auf λ_1^2. Die vier Wurzeln haben also die Eigenschaft, dass sie paarweise gleich

und entgegengesetzt sind. Da nun vermöge der Gleichungen 3., 4. einem negativen λ_1 dasselbe Punktepaar entspricht wie $+\lambda_1$, so erhalten wir für den Fall $c = -1$ Punktepaare, welche paarweise zusammenfallen, woraus die Wahrheit der anfangs aufgestellten Behauptung, dass nur zwei Schaarkegelschnitte das Punktepaar (m) (n) durch ihre isolirten Paare harmonisch trennen, hervorgeht.

Angenommen nun, (m) (n) wären die imaginären Kreispunkte, so ergibt sich zunächst der Satz:

Je vier isolirte, conjugirte Durchmesserpaare der Schaar schliessen denselben Winkel ein und sodann der Steiner'sche:

Es gibt in der Schaar nur zwei isolirte Axenpaare.

Erklärende Anmerkung. Dass zwei unendlich ferne Punktepaare von demselben Doppelverhältniss bezüglich der imaginären Kreispunkte gleiche Winkel einschliessen, geht aus der Beziehung des Doppelverhältnisses zur Constanten c des §. 2 und zu dem Winkel hervor, welchen ein solches Richtungspaar einschliesst. Heisst derselbe α, so lässt sich nachweisen, dass

$$c = -4\cot^2\alpha = -\left(\frac{1+\sigma}{1-\sigma}\right)^2$$

sei, c war gleich

$$\frac{(\mathfrak{C}_{11}+\mathfrak{C}_{22})^2}{\mathfrak{C}_{11}\mathfrak{C}_{22}-\mathfrak{C}_{12}^2}$$

Sind nun $\mathfrak{C}_{11}\mathfrak{C}_{22}\mathfrak{C}_{12}$ Coëfficienten des Geradenpaares

$$(u_1x_1+u_2x_2+u_3x_3)(v_1x_1+v_2x_2+v_3x_3) = 0$$

so übergeht

$$\mathfrak{C}_{11} \text{ in } u_1v_1,\ \mathfrak{C}_{22} \text{ in } u_2v_2 \text{ und } \mathfrak{C}_{12} \text{ in } \frac{u_1v_2+u_3v_1}{2}^1$$

Es ist also

$$c = \frac{(u_1v_1+u_2v_2)^2}{u_1v_1u_2v_2-\left(\frac{u_1v_2+u_2v_1}{2}\right)}$$

oder

$$c = 4\,\frac{(u_1v_1+u_2v_2)^2}{-(u_1v_2-v_2u_1)^2}$$

Das Binom im Zähler ist nun $\cos\alpha$, das im Nenner $\sin\alpha$ somit $c = -4\cot^2\alpha$ w. z. b. w.

Ausser $c = -1$ ist auch der Werth $c = +1$ bemerkenswerth, für welchen die isolirten Punktepaare Doppelpunkte werden.

Ein conjugirtes Punktepaar kann nur auf seinem Kegelschnitte selbst zusammenfallen, doch braucht dies nicht in der Richtung der Tangente zu geschehen.

Durch jeden Punkt einer Geraden gehen bekanntlich zwei Schaarkegelschnitte; dies entspricht dem Satze, dass zu jedem Punktepaar zwei Schaarkegelschnitte mit dem Doppelverhältniss $\sigma = -1$ gehören.

Die Thatsache, dass die Assymptoten paarweise parallel sind, steht dem entsprechenden Steiner'schen Satz zur Seite.

Wenn nun durch einen Punkt einer Geraden blos ein Kegelschnitt hindurchginge, so wäre dies ein isolirter Doppelpunkt und im Unendlichen eine isolirte Assymptotenrichtung. Für diesen Fall müsste $c = +1$ sein. Dies geschieht nun für die Schnittpunkte der vier Tangenten mit der Geraden (mn) oder mit der ∞ . $c = +1$ entspricht also diesen vier Schnittpunkten und wir haben den Satz:

Auf jeder Geraden gibt es vier isolirte Doppelpunkte, die vier Schnittpunkte mit den gemeinsamen Tangenten speciell:

In der Schaar gibt es vier isolirte Assymptoten, die vier gemeinsamen Tangenten.

Die vier Tangenten sind also der geometrische Ort der isolirten Doppelpunkte.

Wir erhalten demnach ihre Gleichung, wenn wir in

$$(AB_y AB_z)^2 - 4(\mathfrak{A}_y\mathfrak{A}_z)(\mathfrak{B}_y\mathfrak{B}_z) = 0$$

$y = z$ setzen. Sie lautet

$$\underline{(AB_y{}^2)^2 - 4\mathfrak{A}_y{}^2\mathfrak{B}_y{}^2 = 0.}$$

Dies stimmt auch mit dem Ergebniss der directen Aufsuchung der Enveloppe sämmtlicher Schaarkegelschnitte mit Hilfe der Differentialrechnung überein.

Alle an der Spitze der Abhandlung angeführten Sätze erscheinen hiemit erwiesen und erweitert, es erübrigt noch eine Einführung in das Wesen der isolirten Punktepaare.

§. 4.

Die isolirten Punktepaare.

Für das Folgende werden die Eigenschaften der Pole und Polaren von Punkten, Geraden, Reihen und Büscheln in Kegelschnittschaaren und Kegelschnittbüscheln vorausgesetzt und die Sätze über den Kegelschnitt, welcher durch zweimal vier Berührungspunkte zweier Schaarkegelschnitte mit den gemeinsamen vier Tangenten geht und die Gleichung hat

$$\Psi(y) \equiv \Sigma\Sigma(AB)_{hi}y_h y_i \equiv (AB)_y^2 = 0.$$

Alle diese Kegelschnitte Ψ und alle Schaarkegelschnitte sind ein Theil des Kegelschnittnetzes, welches alle Kegelschnitte bilden, die einem gegebenen, hier dem conjugirten Dreieck der Schaar, conjugirt sind und dessen einziger Kreis den Höhenpunkt des Dreiecks zum Mittelpunkte hat.

Die Polaren eines Punktes (y) bezüglich aller Schaarkegelschnitte umhüllen einen Kegelschnitt, dessen Gleichung wir erhalten können, wenn wir in gewöhnlicher Weise die Enveloppe solcher Polaren suchen.

Die Gleichung einer solchen Polare ist

$$\mathfrak{C}_y\mathfrak{C}_z \equiv \Sigma\Sigma\mathfrak{C}_{hi}y_h z_i = 0,$$

wenn y feste, z laufende Coordinaten sind.

$$\mathfrak{C}_{hi} \text{ ist } = \mathfrak{A}_{hi} - \lambda(AB)_{hi} + \lambda^2\mathfrak{B}_{hi}$$

also

$$\mathfrak{A}_y\mathfrak{A}_z - \lambda(AB)_y(AB)_z + \lambda^2\mathfrak{B}_y\mathfrak{B}_z = 0$$

die Gleichung der Polaren des Punktes (y) bezüglich des Kegelschnittes λ.

Differenziren wir nach λ und eliminiren es, so führen wir genau dieselben Rechnungen durch, wie bei Aufsuchung der isolirten Punktepaare und gelangen zu demselben Resultate.

$$(AB_y AB_z)^2 - 4(\mathfrak{A}_y\mathfrak{A}_z)(\mathfrak{B}_y\mathfrak{B}_z) = 0,$$

das diesmal die Gleichung des Polarenkegelschnittes ist, dort die Bedingungsgleichung für alle isolirten Punktepaare war, und speciell für ein festes (y), die diesem Punkte zugehörigen isolirten Paare der Schaar darstellt.

Aus dieser doppelten Bedeutung der Gleichung fliesst der Satz:

1. **Alle einem festen Punkte (y) zugehörigen isolirten Paarpunkte erfüllen dessen Polarenkegelschnitt bezüglich der Schaar.**

Fragen wir, wo auf dem Polarenkegelschnitt jener Punkt liegt, der mit (y) ein isolirtes Paar für den Basiskegelschnitt $\mathfrak{A}_x^2 = 0$ bildet. Die Gleichung

$$1. \quad \mathfrak{A}\,\mathfrak{A}_z - \lambda(AB_y AB_z) + \lambda^2 \mathfrak{B}_y \mathfrak{B}_z = 0$$

sagt uns, dass jeder dieser Punkte auf der demselben Kegelschnitt zugehörigen Polaren liegen müsse, also Berührungspunkt der Polaren mit dem Polarenkegelschnitt sei. Für $\lambda = 0$ erhalten wir dasselbe Urtheil für den Kegelschnitt $\mathfrak{A}_x^2 = 0$. Der Punkt (z) muss zugleich mit λ auch der derivirten Gleichung Genüge leisten

$$2. \quad -[(AB)_y (AB)_z] + 2\lambda \mathfrak{B}_y \mathfrak{B}_z = 0.$$

Für $\lambda = 0$ (den Kegelschnitt $\mathfrak{A}_z^2 = 0$) übergeht dieselbe in $AB_y AB_z = 0$. Dies ist die Gleichung der Polare des Punktes y bezüglich des Kegelschnittes $\psi(z) = 0$ oder $(AB)_z^2 = 0$. Der y zugehörige Paarpunkt liegt demnach auch auf der ψ-Polaren. Wenn aber ein (y) conjugirter Punkt auf den (y)-Polaren zweier Kegelschnitte liegt, so ist er der ihm bezüglich ihres Büschels conjugirte Punkt (Steiner'sche Verwandtschaft).

Die Kegelschnitte ψ und $\mathfrak{A}$ schneiden sich in den vier Berührungspunkten des Kegelschnittes $\mathfrak{A}$ mit den vier gemeinsamen Tangenten der Schaar und bestimmen für sich auch das Büschel ψ, $\mathfrak{A}$. Wir haben also den Satz:

2. **Jedes einem Kegelschnitt der Schaar zugehörige isolirte Punktepaar ist zugleich ein Paar conjugirter Punkte des durch die vier Berührungspunkte des Schaarkegelschnittes bestimmten Büschels.**

Durch diesen Satz wird auch sofort klar, warum auf jeder Geraden nur ein isolirtes Paar eines Kegelschnittes liegen darf und dass es jenes ist, in welchem die durch die vier Berührungspunkte gehenden Kegelschnitte die Gerade berühren. Für die unendliche Gerade werden aus diesen berührenden Kegelschnitten Parabeln, aus dem Polkegelschnitt der Geraden, der auch durch

die beiden Punkte geht, der Mittelpunktskegelschnitt und aus den Punkten selbst isolirte Richtungen. Es folgen demzufolge als Specialfälle die Sätze:

3. Die isolirten Durchmesser eines Kegelschnittes sind Axenrichtungen der durch seine vier Berührungspunkte gehenden Parabeln und Assymptotenrichtungen des dem Büschel dieser vier Punkte zugehörigen Mittelpunktskegelschnittes.

Jenes Büschel, dessen Parabeln senkrechte Axen haben, enthält einen Kreis. Die beiden Kegelschnitte mit isolirten Axen haben also ihre vier Berührungspunkte auf je einem Kreis. Beide Kreise müssen dem conjugirten Dreiecke der Schaar conjugirt sein. Da es nur einen Kreis von dieser Eigenschaft gibt, so sind beide Kreise identisch und daraus folgt der Satz:

4. Die zweimal vier Berührungspunkte der Schaarkegelschnitte mit isolirten Axenpaaren liegen auf dem einzigen Kreis, welchem das conjugirte Dreieck der Schaar conjugirt ist.

Damit ist auch eine Construction beider Kegelschnitte gegeben. Fig. 1, pag. 1022.

Zu dem Orte der einem Punkte (y) zugehörigen isolirten Paarpunkte gelangt man auch durch folgende Betrachtung:

Alle (y) bezüglich der Schaarkegelschnitte zukommenden Polaren umhüllen den Polarenkegelschnitt. Da von jedem Punkte der Ebene zwei Tangenten an denselben möglich sind, die Punkte des Kegelschnittes selbst ausgenommen, so liegt jeder Punkt auf zwei Polaren von (y), ist also mit ihm bezüglich zweier Schaarkegelschnitte conjugirt. Nur die Punkte des Kegelschnittes selbst liegen auf einer einzigen Polaren, sind also isolirte Paarpunkte zu (y) für jene Kegelschnitte, für deren Polare sie Berührungspunkte sind.

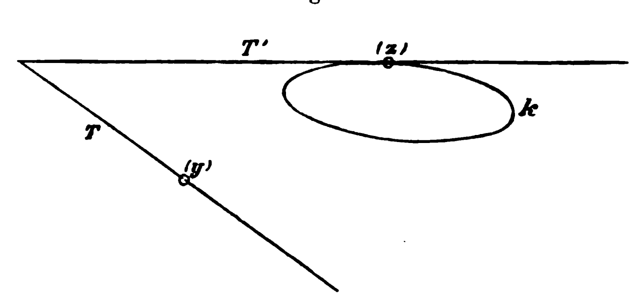
Die Berührungspunkte der Polaren haben noch andere Bedeutung, die sich aus folgender Betrachtung ergibt:

Der von den Polaren des Punktes (y) umhüllte Kegelschnitt ist zugleich Umhüllende aller conjugirten Geraden zu den Geraden des Büschels (y) bezüglich der Schaar, so dass jede Tangente einmal Polare von (y) ist, das anderemal conjugirte Gerade zu einem durch (y) gehenden bestimmten Strahl. Heisst dieser T und die Tangente T' und ist T' Polare von (y) bezüglich des

Schaarkegelschnittes $\mathfrak{C}$, so lässt sich zeigen, dass der Berührungspunkt von T, (z) wieder Pol ist zu T bezüglich desselben Kegelschnittes $\mathfrak{C}$.

Beweis:

Fig. 7.



Der Pol von T bezüglich $\mathfrak{C}$ muss auf der conjugirten Geraden T', und zwar dort liegen, wo diese von der Polare des Punktes (y) bezüglich $\mathfrak{C}$ geschnitten wird. Da diese Polare den Polarenkegelschnitt k berührt und mit T' zusammenfällt, so ist es der Berührungspunkt (z) w. z. b. w.

Wählt man demnach zwei ganz beliebige, conjugirte Gerade der Schaar und bestimmt ihre respectiven Pole bezüglich irgend eines Kegelschnittes der Schaar, so sind dieselben Berührungspunkte für die respectiven Polarenkegelschnitte oder isolirte Punktepaare der Schaar. Wir haben also den Satz:

5. Die Polpaare der Schaarkegelschnitte auf zwei conjugirten Geraden sind isolirte Paare bezüglich dieser Kegelschnitte, oder:

Die Mittelpunkte der Schaarkegelschnitte sind isolirte Paare mit den zur Mittelpunktslinie conjugirten Durchmesserrichtungen.

Die Verbindungslinien dieser Polpaare sind Polaren des Schnittpunktes der conjugirten Geraden und umhüllen dessen Polarenkegelschnitt. Daraus folgt:

6. Die Tangenten eines Polarenkegelschnittes schneiden die beiden ihn berührenden conjugirten Geraden in isolirten Punktepaaren desselben Schaarkegelschnitts, dem sie als Polaren angehören. Diese Paare sind Punkte in Steiner'scher Verwandtschaft be-

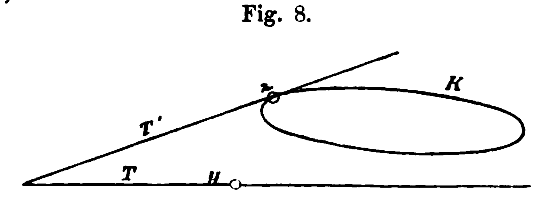
züglich des Büschels der vier Berührungspunkte desselben Schaarkegelschnittes.

Daraus, dass die Polpaare als isolirte Punkte in der Steiner schen Verwandtschaft sind, lässt sich schliessen:

7. Alle einer Geraden bezüglich der Berührungsbüschel der Schaar zukommenden Polkegelschnitte berühren ihre conjugirte in den auf ihr liegenden Polen und gehen (wie bekannt) durch die Ecken des conjugirten Dreiecks.

Beweis: Für Büschel gilt der duale Satz zu dem vor Satz 5. citirten, nämlich:

Fig. 8.



Ist K der zu T gehörige Polkegelschnitt eines Büschels, ist z der Pol bezüglich eines Büschelkegelschnittes 𝔈 und zugleich conjugirter Punkt zu einem Punkt y von T, so ist die Tangente T' in z die Polare von (y) bezüglich desselben Kegelschnittes 𝔈. Wählt man demnach zwei ganz beliebige conjugirte Punkte des Büschels und bestimmt ihre respectiven Polaren von 𝔈, so berühren die respectiven Polkegelschnitte die Polaren in den Polen. Damit ist auch der Satz erwiesen, da die conjugirten Geraden der Schaar mit einem Polpaar die verlangte Rolle spielen. Als specieller Satz ergibt sich:

8. Alle Mittelpunktskegelschnitte der Berührungsbüschel berühren die Mittelpunktslinien in den Mittelpunkten und gehen durch die Ecken des conjugirten Dreiecks.

Da die Assymptotenrichtungen dieser Kegelschnitte isolirte Durchmesserrichtungen sind und je vier isolirte Durchmesserpaare gleiche Winkel haben und zwei Durchmesserpaare auf einander senkrecht stehen, so gibt es in diesem Kegelschnittsystem und überhaupt in jedem, das durch drei Punkte und eine Tangente bestimmt ist, je vier ähnliche Kegelschnitte und zwei gleichseitige Hyperbeln, auch vier Parabeln.

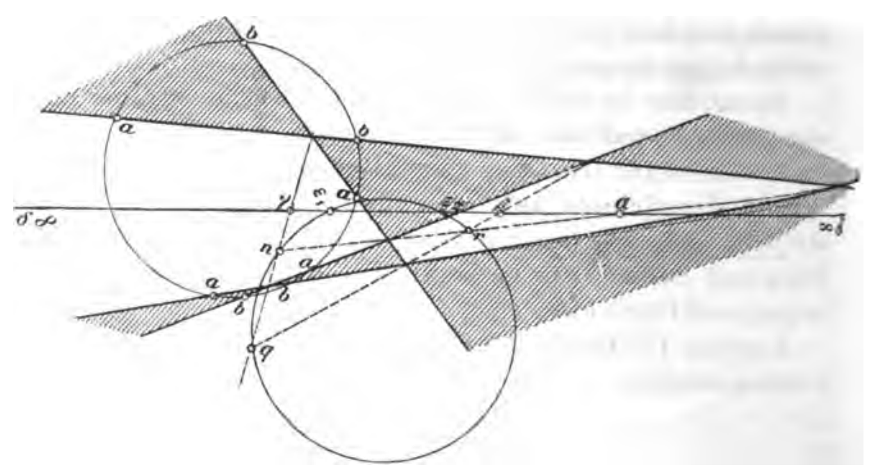


Fig. 1. $\alpha\,\beta\,\gamma\,\delta$ sind Mittelp. der vier Parabeln, $\varepsilon_1\,\varepsilon_2$ der gleichseitigen Hyperbeln, $\alpha\beta\,\gamma\delta$ gehören der Ellipsengruppe an, a und b sind die Berührungspunkte der Kegelschnitte mit isolirten Axen.

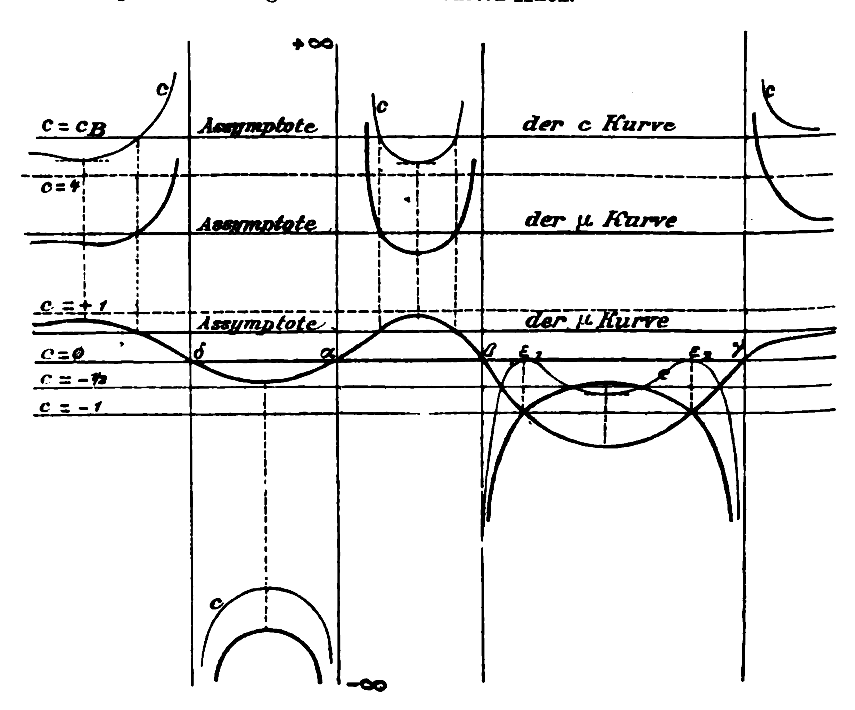


Fig. 2. Gestalt der c- und μ-Kurve zu Fig. 1.

Über die Strictionslinie des Hyperboloides als rationale Raumcurve vierter Ordnung.

Von **A. Migotti,**

Assistent der höheren Mathematik an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

1. Chasles[1] hat zuerst den Centralpunkt einer Erzeugenden jeder Regelfläche als denjenigen Punkt definirt, in welchem die zur unmittelbar benachbarten Erzeugenden parallele Tangentialebene auf der Fläche senkrecht steht und zugleich gezeigt, dass dieser Punkt das Centrum derjenigen quadratischen Involution ist, welche auf der in Betracht stehenden Erzeugenden von den Berührungspunkten aller Tangentialebenen und denjenigen Punkten gebildet wird, in welchen diese auf der Fläche senkrecht stehen; endlich auch dargethan, dass der Centralpunkt als Fusspunkt des kürzesten Abstandes der Erzeugenden von der unmittelbar benachbarten angesehen werden könne. Auf Grund der letzten Auffassungsweise stellte Chasles die Gleichungen der Strictionslinie, d. i. des Ortes der Centralpunkte aller Erzeugenden für das Hyperboloid auf und fand dieselbe als Durchschnitt der gegebenen Fläche

$$\frac{x^2}{a^2}+\frac{y^2}{b^2}-\frac{z^2}{c^2}=1$$

mit dem Kegel vierter Ordnung

$$a^6(b^2+c^2)^2y^2z^2+b^6(c^2+a^2)^2z^2x^2-c^6(a^2-b^2)^2x^2y^2=0.$$ [2]

Der Gesammtdurchschnitt dieser beiden Flächen besteht aus den Strictionslinien für beide Systeme der Erzeugenden; er bildet jedoch nicht — wie Chasles vermuthete — eine irreduc-

[1] Correspondance mathématique et physique, tome XI.

[2] Die binomischen Factoren sind in der erwähnten Abhandung wohl in Folge eines Druckfehlers nur in der ersten Potenz angegeben.

tible Raumcurve achter Ordnung, sondern zerfällt in zwei rationale Raumcurven vierter Ordnung, die symmetrisch zur Ebene der Kehlellipse gelegen sind. Es genügt daher vollständig, eine dieser Strictionslinien zu betrachten und dies soll im Folgenden nebst Einschaltung einschlägiger Bemerkungen geschehen.

2. Wenn man den Gesammtdurchschnitt der oben angegebenen Flächen betrachtet und nach bekannten Regeln die Summe der Anzahlen der scheinbaren und wirklichen Doppelpunkte desselben ermittelt, so findet man dafür die Zahl zweiundzwanzig; nun ist aber die Anzahl der Doppelkanten eines durch eine irreductible Raumcurve $n$ter Ordnung und durch einen beliebigen Punkt des Raumes als Scheitel gelegten Kegels höchstens gleich $\frac{(n-1)(n-2)}{2}$; nimmt man nun an, dass jener Schnitt eine irreductible Curve achten Ordnung sei, so ergäbe dies höchstens die Zahl einundzwanzig. Schon daraus muss geschlossen werden, dass die in Betracht stehende Curve reductibel ist; dies erhellt aber auch unmittelbar durch folgende Überlegung: Sind nämlich die Gleichungen der veränderlichen Erzeugenden (oder eines Systems derselben) einer Regelfläche in der Form

$$x.f_1(\alpha)+y.f_2(\alpha)+z.f_3(\alpha)+w.f_4(\alpha) = 0$$
$$x.g_1(\alpha)+y.g_2(\alpha)+z.g_3(\alpha)+w.g_4(\alpha) = 0$$

gegeben, wobei die Buchstaben f und g die Characteristiken rationaler Functionen bedeuten — und dies ist bei den Flächen zweiter Ordnung stets der Fall — und soll jeder Erzeugenden ein einziger in ihr liegender Punkt entsprechen, was ja hier stattfindet, so muss sich derselbe als Schnitt dieser Erzeugenden mit einer Ebene

$$x.h_1(\alpha)+y.h_2(\alpha)+z.h_3(\alpha)+w.h_4(\alpha) = 0$$

ergeben, wobei die Buchstaben h ebenfalls Characteristiken rationaler Functionen sind, weil bei der Bestimmung des Fusspunktes des kürzesten Abstandes von der benachbarten Erzeugenden Functionen anderer Art nicht eintreten. Aus dem System dieser drei Gleichungen ergeben sich aber offenbar die Verhältnisscoordinaten des Centralpunktes als rationale Functionen des Parameters α. Da nun im vorliegenden Falle der Inbegriff beider Strictionslinien

von der achten Ordnung und symmetrisch zu einer Ebene ist, so folgt nothwendig, dass die Strictionslinie eines Systemes der Erzeugenden des Hyperboloides eine rationale Raumcurve vierter Ordnung ist.

3. Die Ordnung der Strictionslinie einer Regelfläche ist gleich $2k$, wenn k die Classe eines ebenen Schnittes der Fläche bezeichnet. Denn irgend ein Punkt m des unendlich fernen Schnittes der Fläche ist die Richtung einer bestimmten Erzeugenden und die Tangente t in diesem Punkte die Stellung der im unendlich fernen Punkte dieser Erzeugenden die Fläche berührenden Ebene; die Verbindungslinie des Punktes m mit dem Pole von t in Bezug auf den imaginären Kugelkreis ist die Stellung derjenigen durch die Erzeugende gehenden Ebene, welche auf jener Tangentialebene senkrecht steht und deren Berührungspunkt mit der Fläche daher der Centralpunkt der Erzeugenden ist. Man erkennt so, dass die Berührungspunkte der gemeinsamen Tangenten der unendlich fernen Schnittcurve und des imaginären Kugelkreises mit jener die im Unendlichen liegenden Punkte der Strictionslinie sind. Die Anzahl derselben ist aber gleich $2k$, wenn k die Classe jener Schnittcurve ist. Für eine rationale Fläche $n$ter Ordnung ist daher die Strictionslinie von der Ordnung $4.(n-1)$, was das Vorhergehende (Nr. 2) bestätigt.

Zugleich lehrt diese Auffassungsweise, dass, wenn die Regelfläche von der zweiten Ordnung ist, die Verbindungslinie je zweier im Unendlichen liegenden Punkte der Strictionslinie durch den unendlich fernen Punkt je einer der drei Hauptaxen der Fläche hindurchgeht.

4. Sind die Gleichungen der veränderlichen Erzeugenden in der Form

$$x = z.f(\alpha)+\varphi(\alpha)$$
$$y = z.g(\alpha)+\psi(\alpha)$$

gegeben, so liefert die Bedingung, dass die beiden Tangentialebenen

$$(x-f.z-\varphi)+\lambda_1(y-g.z-\psi) = 0$$
$$(x-f.z-\varphi)+\lambda_2(y-g.z-\psi = 0$$

auf einander senkrecht stehen, die Involutionsgleichung

$$\lambda_1\lambda_2(1+g^2)+(\lambda_1+\lambda_2)f.g+(1+f^2) = 0;$$

die Parameter λ_1, λ_2 hängen mit den Werthen z_1, z_2 der entsprechenden Berührungspunkte durch die Gleichungen

$$\lambda_1 = -\frac{z_1 f' + \varphi'}{z_1 g' + \psi'}$$

$$\lambda_2 = -\frac{z_2 f' + \varphi'}{z_2 g' + \psi'}$$

zusammen. Setzt man diese Werthe in die Involutionsgleichung ein und lässt z_2 unendlich werden, so ergibt sich das z_1 des Centralpunktes gleich

$$-\frac{\varphi'[f' - g(fg' - f'g)] + \psi'[g' + f(fg' - f'g)]}{f'^2 + g'^2 + (fg' - f'g)^2}.$$

Dasselbe Resultat würde man auch erhalten haben, wenn man das z des Fusspunktes des kürzesten Abstandes der Erzeugenden von der unmittelbar benachbarten aufgesucht hätte.

Wendet man dies auf die in der bekannten Form

$$\frac{x}{a} = \pm \frac{z}{c} \sin\alpha + \cos\alpha$$

$$\frac{y}{b} = \mp \frac{z}{c} \cos\alpha + \sin\alpha$$

gegebenen Gleichungen der Erzeugenden beider Systeme des Hyperboloides

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} - \frac{z^2}{c^2} = 1$$

an (wobei α die excentrische Anomalie des der entsprechenden Erzeugenden angehörigen Punktes der Kehlellipse bedeutet) und berücksichtigt nur die oberen Zeichen, so ergeben sich für die Coordinaten der Punkte der Strictionslinie dieses einen Systems — welches etwa das erste genannt werden soll — folgende Ausdrücke:

$$x = \frac{a^3(b^2 + c^2)}{N} \cos\alpha$$

$$y = \frac{b^3(a^2 + c^2)}{N} \sin\alpha$$

$$z = \frac{c^3(a^2-b^2)}{N}\sin\alpha.\cos\alpha,$$

wenn das Trinom $a^2b^2+a^2c^2\cos^2\alpha+b^2c^2\sin^2\alpha$ gleich N gesetzt wird. Man ersieht aus diesen Formen unmittelbar, wie durch Elimination von α unter andern auch die Gleichung jenes Kegels vierter Ordnung hervorgeht.

Durch die Substitution $\operatorname{tg}\frac{\alpha}{2} = t$ tritt der Parameter t in rationaler Weise ein, und wenn man für die Grössen

$$a^2(b^2+c^2),\quad b^2(a^2+c^2),\quad c^2(a^2-b^2)$$

respective die Buchstaben A, B, C setzt (wobei dann die Identität $A = B+C$ stattfindet), endlich den gemeinsamen Nenner N als vierte Coordinate einführt, so ist die Strictionslinie dargestellt durch

$$\begin{aligned}
x &= a(B+C)(1-t^4)\\
y &= 2bBt(1+t^2)\\
z &= 2cCt(1-t^2)\\
w &= B(1+t^2)^2+C(1-t^2)^2.
\end{aligned}$$

Der Umstand, dass für das zweite System der Erzeugenden nur c in $-c$ zu verwandeln ist, zeigt, dass die beiden Strictionslinien symmetrisch zu den drei Hauptebenen der Fläche gelegen sind, sowie auch dass sie diejenigen Punkte gemein haben, die den Parameterwerthen $t=0$, $t=\infty$, $t=\pm 1$, $t=\pm i$ entsprechen; dies sind die Schnittpunkte der drei Axen mit der Fläche.

5. Die Bedingung, dass vier aufeinanderfolgende Punkte einer Raumcurve, deren Coordinaten in der Form $x=f(t)$, $y=g(t)$ $z=h(t)$, $w=k(t)$ gegeben sind, in einer Ebene liegen, d. i.

$$\begin{vmatrix} f & g & h & k\\ f' & g' & h' & k'\\ f'' & g'' & h'' & k''\\ f''' & g''' & h''' & k''' \end{vmatrix} = 0$$

ergibt für den vorstehenden Fall die Gleichung

$$6(B+C)t^2-(B-C)(1+t^4) = 0.$$

Die Lösungen derselben, nämlich

$$t = \pm \frac{\sqrt{2B+C} \pm \sqrt{B+2C}}{\sqrt{B-C}}$$

sind die Parameter derjenigen vier Punkte, in denen die Curve eine stationäre Schmiegungsebene besitzt. Diese Punkte sind reell wenn

$$-a^2(b^2+c^2) < c^2(a^2-b^2) < b^2(a^2+c^2),$$

was sicher der Fall ist, wenn a und b grösser als c sind. Um die Bedingung zu erhalten, unter welcher vier Punkte im Allgemeinen in einer Ebene liegen, hat man in obiger Relation nur t^2 durch

$$\tfrac{1}{6}\,(t_1t_2+t_1t_3+t_1t_4+t_2t_3+t_2t_4+t_3t_4)$$

und t^4 durch $t_1t_2t_3t_4$ zu ersetzen; denn diese Bedingung muss in den vier Grössen t_1, t_2, t_3, t_4 symmetrisch sein, und zwar so, dass irgend drei von den vier Grössen die vierte eindeutig entspricht; es können somit nur die elementarsymmetrischen Funktionen dieser Grössen in linearer Weise eintreten, und da für $t_1=t_2=t_3=t_4$ die obige Gleichung hervorgehen soll, so erhellt die Richtigkeit des Bemerkten. Die gesuchte Bedingung ist also:

$$(+BC)(t_1t_2+t_1t_3+t_1t_4+t_2t_3+t_2t_4+t_3t_4)-(B-C)(1+t_1t_2t_3t_4)=0.$$

6. Aus der letzten Gleichung ergibt sich die Bedingung, welche zwischen den Parametern der zwei Berührungspunkte einer Doppeltangentenebene besteht, in der Form

$$(B+C)(t_1^2+4t_1t_2+t_2^2)-(B-C)(1+t_1^2t_2^2) = 0,$$

indem man irgend zwei verschiedene Paare der Grössen t einander gleich setzt. Die Tangente im Punkte t_1 wird von den Tangenten derjenigen zwei Punkte, deren Parameter die aus dieser Gleichung resultirenden Werthe von t_2 sind, in zwei Punkten geschnitten, welche der Doppelcurve der Developpablen unserer Raumcurve, angehören. Wenn diese beiden Schnittpunkte zusammenfallen, so degenerirt die Doppelcurve, welche im Allgemeinen von der sechsten Ordnung ist, in einen dreifach zählenden Kegelschnitt. Soll dies eintreten, so müssen irgend einem der beiden Werthe von t_2 der andere Werth von t_2 und t_1 genau so entsprechen, wie dem Werthe t_1 die beiden Werthe t_2; es muss also stattfinden

$$(B+C)(t_2'^2+4t_2't_2''+t_2''^2)-(B-C)(1+t_2'^2t_2''^2) = 0.$$

Dies zieht die Bedingung

$$[3(B+C)^2+(B-C)^2][6(B+C)t_1^2-(B-C)(1+t_1^4)] = 0$$

nach sich, welche für jeden Werth von t nur durch das Verschwinden des ersten Factors erfüllt ist. Für ein reelles Hyperboloid kann dies nicht eintreten. Denkt man sich $-c^2$ statt c^2 gesetzt, so lautet die entsprechende Gleichung

$$a^4b^4+a^4c^4+b^4c^4-a^2b^2c^2(a^2+b^2+c^2) = 0,$$

und diese wird für reelle Werthe von a, b, c nur befriedigt durch die Specialisirung $a = b = c$. Für die Kugel tritt also die obenerwähnte Degeneration der Doppelcurve ein, was auch daraus erhellt, dass die Strictionslinie der Kugel nach Nr. 3 der doppelt zählende imaginäre Kugelkreis ist.

Das Verschwinden des zweiten Factors liefert, wie selbstverständlich, die Parameter derjenigen vier Punkte, welche eine stationäre Schmiegungsebene besitzen.

7. Wenn man die Coordinaten des Punktes t der Strictionslinie in die Gleichungen der Erzeugenden des ersten und zweiten Systems substituirt, so erhält man in jedem Falle zwei Gleichungen in t und dem Parameter t_1 der betreffenden Erzeugenden. Im ersten Falle besitzen beide Gleichungen die gemeinsame Lösung $t_1 = t$ wie es sein muss; im zweiten Falle ist die gemeinsame Lösung

$$t_1 = \frac{(B+C)t^2+(B-C)}{(B+C)+(B-C)t^2}\,.\,t.$$

Dieser Zusammenhang musste in t cubisch sein, weil jede Raumcurve vierter Ordnung zweiter Art von den Erzeugenden des einen Systems der durch dieselbe gehenden Fläche zweiter Ordnung einmal, von denen des anderen Systems jedoch dreimal geschnitten wird; dieses andere System konnte hier nur das zweite sein, da in jeder Erzeugenden des ersten Systems nur ein Punkt ihr Centralpunkt liegt. Bezeichnet man den Quotienten $\frac{B-C}{B+C}$ mit m, so ist diese Relation

$$t^3-t^2\,.\,t_1m+tm-t_1 = 0.$$

Die Discriminante ist in t_1 biquadratisch und gibt durch ihr Ver-

schwinden Werthe von t_1, die solchen Erzeugenden des zweiten Systems entsprechen, welche die Curve in zwei zusammenfallenden Punkten schneiden, d. h., weil keine Doppelpunkte vorhanden sind, sie berühren. Dies sind die vier Tangenten der Curve, welche sie überdies schneiden[1]. Die entsprechende Gleichung für t_1 ist

$$4m^3t_1^4-t_1^2[m^4+18m^2-27]+4m^3=0;$$

sie hat wiederholte Wurzeln für $m=0,\pm1,\pm3$, d. h. für $B-C=0$, $B=0$, $C=0$, $B+2C=0$, $2B+C=0$ und die Werthe von t_1^2 sind dann $0, \infty, +1, -1$ und daher die von t_1 selbst

$$0, \infty, +1, -1, +i, -i;$$

dies sind dann offenbar die Parameterwerthe für die stationären Tangenten der Curve.

8. Unmittelbarer erhält man die Bedingungen für das Vorhandensein von stationären Tangenten, wenn man aus der Relation, welche die Parameterwerthe von vier in einer Ebene liegenden Punkten verbindet, einen der Werthe t darstellt:

$$t_4=-\frac{(B+C)(t_1t_2+t_1t_3+t_2t_3)-(B-C)}{(B+C)(t_1+t_2+t_3)-(B-C)t_1t_2t_3}$$

und[2] die Resultante nach t von Zähler und Nenner bildet, nachdem man $t_1=t_2=t_3=t$ gesetzt hat. Diese ist

$$(B-C)^2[(B-C)^2-9(B+C)^2].$$

Das Verschwinden derselben zieht die Bedingungen $B-C=0$, $B+2C=0$ und $2B+C=0$ nach sich; das Product dieser drei Gleichungen wird, wenn man für c^2 setzt $-c^2$, symmetrisch und hat die Form

$$(a^2b^2+a^2c^2-2b^2c^2)\,.$$
$$(b^2a^2+b^2c^2-2a^2c^2)\,.$$
$$(c^2a^2+c^2b^2-2a^2b^2)=0,$$

und dem entsprechen wie oben die Parameter $0, \infty, +1, -1, +i-i$.

---

[1] Cremona, Annali di matematica Bd. IV; Weyr, Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Bd. 63, Jahr 1871.

[2] Weyr, l. cit.

In jedem dieser Fälle reducirt sich die Gleichung für die Parameterwerthe derjenigen Punkte, welche eine stationäre Schmiegungsebene besitzen, auf ein vollständiges Quadrat und es gibt sodann nur zwei verschiedene stationäre Schmiegungsebenen, deren Berührungspunkte mit denen der stationären Tangenten zusammenfallen[1].

Die Coordinaten der Punkte der Strictionslinie nehmen dann die Form an

$$x = aA(1-t^4)$$
$$y = 4bAt(1+t^2)$$
$$z = -2cAt(1-t^2)$$
$$w = A(1+6t^2+t^4).$$

Cremona hat[2] gezeigt, dass in diesem Falle bei einer bestimmten Wahl des Fundamentaltetraëders die Gleichung der Curve in der Form

$$x_1 : x_2 : x_3 : x_4 = w^4 : w^3 : w : 1$$

darstellbar ist, welche Transformation auch hier leicht bewerkstelligt werden kann.

9. Bertini hat[3] bewiesen, dass es drei Bisecanten einer rationalen Raumcurve vierter Ordnung gibt, welche Schnitte von Schmiegungsebenen sind und dass dieselben in einem Punkte zusammentreffen. Aus der allgemeinen Bedingung in Nr. 5 folgt, dass die im Punkte t osculirende Ebene die Curve in einem Punkte t' schneidet, dessen Parameter durch die Gleichung

$$3(B+C)t(t+t')-(B-C)(1+t^3t') = 0$$

definirt ist; soll nun die Verbindungslinie tt' eine derart ausgezeichnete Bisecante sein, so muss die Schmiegungsebene in t' auch durch t gehen d. h. es muss bestehen

$$3(B+C)t'(t'+t)-(B-C)(1+t'^3t) = 0.$$

Aus beiden Gleichungen ergeben sich zehn Werthe von t, wovon vier die Parameter derjenigen Punkte liefern, welche eine statio-

---

[1] Weyr, Sitzungsberichte d. Wr. Akademie Bd. 72, Jahrg. 1875.
[2] Rendiconti del reale Istituto lombardo 1868.
[3] Rendiconti del reale Istituto lombardo 1872.

näre Schmiegungsebene besitzen; die übrigen sechs ergeben die gesuchten Werthe

$$t = 0,\ \infty,\ 1,\ -1,\ +i,\ -i$$

und damit $$t' = \infty,\ 0,\ -1,\ +1,\ -i,\ +i.$$

Man erkennt, dass die Schnittpunkte dieser drei Bisecanten mit den Berührungspunkten eventuell vorhandener stationärer Tangenten zusammenfallen, was in der Natur der Sache liegt, weil die Ebene, welche durch die Verbindungslinie der Berührungspunkte jener Tangenten und durch eine derselben gelegt wird, gewiss eine Schmiegungsebene ist.

Wie leicht zu sehen, fallen die drei Bisecanten hier mit den Hauptaxen der Fläche zusammen und durchschneiden sich somit im Mittelpunkte derselben.

10. Dies ist jedoch nur ein specieller Fall eines allgemeineren Satzes. Bezeichnet man nämlich jene drei Bisecanten mit $m_1 n_1$, $m_2 n_2$, $m_3 n_3$, die beiden anderen Schnittpunkte der durch m_1 und n_1 gehenden Trisecanten mit $m'_1 m''_1$ und $n'_1 n''_1$ und bezieht mit Bertini[1] die Curve auf das folgende Fundamentaltetraëder:

$x_1 = 0$ die in m_1 osculirende Ebene,
$x_2 = 0$ die in m_1 tangirende und die Trisecante $m_1 m'_1 m''_1$ enthaltende Ebene,
$x_3 = 0$ die in n_1 tangirende und die Trisecante $n_1 n'_1 n''_1$ enthaltende Ebene,
$x_4 = 0$ die in n_1 osculirende Ebene,

so können die Punkte der Curve dargestellt werden durch:

$$x_1 = w^3,$$
$$x_2 = w^2(w^2 - a^2),$$
$$x_3 = w^2 - 1,$$
$$x_4 = w,$$

wenn man den Punkten m, n, m' und n' respective die Parameterwerthe 0, ∞, a und 1 beilegt. Die Gleichungen der drei Ebenen $m_1 n_1 m_2 n_2$; $m_1 n_1 m_3 n_3$; $m_2 n_2 m_3 n_3$ ergeben sich respective mit

[1] L. cit.

$$ax_4 - x_1 = 0$$
$$ax_4 + x_1 = 0$$
$$a^2 x_3 + x_2 = 0.$$

Die letzte dieser Gleichungen sagt aus, dass der Durchschnitt der beiden Ebenen $x_2 = 0$, $x_3 = 0$, d. h. der Tangentialebenen der durch die Curve gehenden Fläche zweiter Ordnung in den Punkten m_1 und n_1 der Ebene $m_2 n_2 m_3 n_3$ angehört; dieser Schnitt ist also die reciproke Polare der Geraden $m_1 n_1$ in Bezug auf die Fläche zweiter Ordnung. Nun folgt auch, dass die Tangentialebenen der Fläche in den Punkten $m_2 n_2$ und $m_3 n_3$ sich respective in den Ebenen $m_1 n_1 m_3 n_3$ und $m_1 n_1 m_2 n_2$ durchschneiden. Dies genügt, um zu erkennen, dass die drei Ebenen $m_1 n_1 m_2 n_2$, $m_2 n_2 m_3 n_3$, $m_3 n_3 m_1 n_1$ drei Begrenzungsflächen eines in Bezug auf die Fläche zweiter Ordnung sich selbst conjugirten Tetraëders bilden; die vierte Begrenzungsfläche ergibt sich mit $a^2 x_3 - x_2 = 0$.

Wenn man diese vier Ebenen als Ebenen des Fundamentaltetraëders wählt, so lauten die Gleichungen der Curve

$$x_1 = w^4 - a^2$$
$$x_2 = w(w^2 + a)$$
$$x_3 = w(w^2 - a)$$
$$x_4 = w^4 - 2a^2 w^2 + a^2,$$

und die Gleichung des Hyperboloides ist dann

$$x_1^2 + a(1-a)^2 x_2^2 - a(1+a)^2 x_3^2 = x_4^2.$$

Diejenigen drei Bisecanten, welche Schnittlinien von Schmiegungsebenen sind, bilden also drei Kanten eines in Bezug auf die durch die Curve bestimmte Fläche zweiter Ordnung sich selbst conjugirten Tetraëders und für den Fall der Strictionslinie coïncidiren dieselben mit den Hauptaxen der Fläche.

11. Wenn die Curve zwei stationäre Tangenten besitzt, so enthält die Gleichung der Schmiegungsebene im Punkte t, wie leicht zu erkennen, einen von x, y, z, w unabhängigen quadratischen Theiler, dessen Wurzeln die Parameterwerthe der Berührungspunkte der beiden stationären Tangenten liefern. Unterdrückt man diesen Factor, so lautet die Gleichung der Schmiegungsebene für den Fall $B + 2C = 0$

$$4bct(1-t^2)x + ac(1+6t^2+t^4)y + 2ab(1-t^4)z - 4abct(1+t^2)w = 0.$$

Die cubische Invariante der in t biquadratischen Form gleich Null gesetzt, gibt die Gleichung des Ortes derjenigen Punkte, von denen an die Curve vier harmonische Schmiegungsebenen gelegt werden können. Man erhält

$$a^2yz^2+c^2yx^2+2abcxzw=0.$$

Die Doppelgerade dieser Regelfläche dritter Ordnung ist die Linie $x=0$, $z=0$, d. i. die Verbindungslinie der Berührungspunkte der beiden stationären Tangenten. Das Analoge ergibt sich für die Fälle $2B+C=0$ und $B-C=0$.

12. Aus den Ausdrücken für die Coordinaten eines Punktes der Strictionslinie ersieht man, dass es drei senkrechte Conoide gibt, deren theilweiser Durchschnitt mit dem Hyperboloid die Strictionslinie ist und deren Erzeugende parallel zur Ebene der yz, xz, xy, sind.

Die Gleichungen dieser Conoide sind respective

$$x(c^2Cy^2+b^2Bz^2)=abcAyz$$
$$y(c^2Cx^2-a^2Az^2)=abcBxz$$
$$z(b^2Bx^2+a^2Ay^2)=abcCxy.$$

Die Doppelgeraden sind beziehungsweise die Axen x, y, z. Betrachtet man etwa die erste dieser Flächen, so sind die Projectionen der durch den Punkt $x=\frac{aA\cos\alpha}{N}$ der x—Axe gehenden Erzeugenden auf die yz-Ebene

$$cCy\cos\alpha-bBz=0,$$
und
$$cy-bz\cos\alpha=0.$$

Für $\cos\alpha=\pm\frac{b}{c}\sqrt{\frac{a^2+c^2}{a^2-b^2}}$ ergeben sich die ausgezeichneten Werthe für die Abscissen eines Punktes der Strictionslinie und hiefür gehen beide Projectionen über in

$$\frac{z}{y}=\pm\frac{c^2}{b^2}\sqrt{\frac{a^2-b^2}{a^2+c^2}},$$

d. h. diesem Werthe von $\cos\alpha$ entsprechen die beiden Cuspidalkanten des Conoides. Die dieser Fläche und der Fläche zweiter Ordnung gemeinsamen Erzeugenden des zweiten Systems sind:

$$x=a, \frac{y}{b}=\frac{z}{c}; \quad x=-a, \frac{y}{b}=-\frac{z}{c},$$

also die Erzeugenden, welche durch die Endpunkte der Axe a gehen. Von $x = -a$ bis $x = +a$ schneidet von den beiden durch einen Punkt der Doppelinie gehenden Erzeugenden des Conoids nur eine das Hyperboloid in reellen Punkten; die andere liegt ganz innerhalb desselben und ihre Schnittpunkte sind imaginär. Die Doppellinie selbst ist nur reell bis zu den Schnittpunkten mit den Cuspidalkanten, deren Coordinaten sind

$$x = \pm \frac{a^3(b^2+c^2)\sqrt{a^2-b^2}}{2bc(a^2+c^2)\sqrt{a^2+c^2}}, y = z = 0.$$

13. Es erscheint vielleicht nicht unangemessen, an dieser Stelle die Beziehung der Lage des Centralpunktes der Erzeugenden einer Regelfläche zur Krümmung in den Punkten dieser Erzeugenden auf sehr einfache Art zu erweisen.

Die Krümmung in irgend einem Punkte des Hyperboloides

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} - \frac{z^2}{c^2} = 1$$

ist durch den Ausdruck

$$K = -\frac{a^6b^6c^6}{[a^4b^4z^2+b^4c^4x^2+c^4a^4y^2]^2}$$

gegeben; führt man hierin für x und y die aus den Gleichungen der Erzeugenden des ersten Systems (Nr. 4) sich ergebenden Werthe ein, so erhält man für K den Ausdruck:

$$-\frac{a^2b^2c^6}{[z^2(a^2b^2+a^2c^2\cos^2\alpha+b^2c^2\sin^2\alpha)-2c^3z(a^2-b^2)\sin\alpha\cos\alpha+c^4(a^2\sin^2\alpha\pm b^2\cos^3\alpha)]^2}$$

und man erkennt unmittelbar, dass bei constantem α der Werth der Krümmung für

$$z_m = \frac{c^3(a^2-b^2)\sin\alpha\cos\alpha}{a^2b^2+a^2c^2\cos^2\alpha+b^2c^2\sin^2\alpha}$$

d. i. gerade für das z des Centralpunktes dem absoluten Betrage nach ein Maximum wird; es leuchtet ein, dass für $z = z_m+h$ und $z = z_m-h$ der Werth von K derselbe wird. Es ist ferner der Zusammenhang zwischen den z-Werthen einander entsprechender

Punkte der Involution (Nr. 4) für das Hyperboloid folgender:

$$z_1 z_2(a^2b^2+a^2c^2\cos^2\alpha+b^2c^2\sin^2\alpha)-c^3(z_1+z_2)(a^2-b^2)\sin\alpha\cos\alpha$$
$$+c^4(a^2\sin^2\alpha+b^2\cos^2\alpha)=0.$$

Wenn man hierin $z_1 = z_m+d_1$, $z_2 = z_m+d_2$ setzt, so kann derselbe nur die Constanz des Productes $d_1\,d_2$ aussagen. Es ergibt sich

$$d_1 d_2 = -\frac{a^2b^2c^4(c^2+a^2\sin^2\alpha+b^2\cos^2\alpha)}{(a^2b^2+a^2c^2\cos^2\alpha+b^2c^2\sin^2\alpha)^2} = -\frac{P}{N^2}.$$

Vollzieht man in dem Ausdrucke für die Krümmung dieselbe Substitution, so folgt

$$K_{d_1} = -\frac{a^2b^2c^6N^2}{[d_1^2N^2+P]^2} \qquad K_{d_2} = -\frac{a^2b^2c^6N^2}{[d_2^2N^2+P]^2}$$

und mit Berücksichtigung der Gleichung für $d_1 d_2$

$$K_{d_1} : K_{d_2} = d_2^2 : d_1^2.$$

Da die Krümmung in einem Punkte einer Erzeugenden irgend einer Regelfläche, sowie auch die Lage des Centralpunktes vollständig bestimmt sind, sobald die Nachbarerzeugenden zu beiden Seiten gegeben sind, so ist klar, dass, wenn man durch diese drei Erzeugenden ein Hyperboloid — das Schmiegungshyperboloid — legt, die Krümmungsverhältnisse beider Flächen längs der gemeinsamen Erzeugenden dieselben sind. Man kann somit die eben bewiesenen Sätze, von denen der erste bekannt ist, ganz allgemein für jede beliebige Regelfläche aussprechen:

„Im Centralpunkte einer Erzeugenden hat die Krümmung den grössten absoluten Werth im Vergleiche zu allen andern Punkten dieser Erzeugenden; sie nimmt zu beiden Seiten desselben symmetrisch ab und ist im unendlich fernen Punkte der Erzeugenden gleich Null.“ Ferner:

„Die Krümmungen in zwei einander entsprechenden Punkten einer Erzeugenden verhalten sich umgekehrt wie die Quadrate der Abstände dieser Punkte vom Centralpunkte.“

XXVI. SITZUNG VOM 11. DECEMBER 1879.

Das k. und k. Ministerium des Äussern übermittelt mit Note vom 5. December den folgenden Bericht des k. und k. Consuls Herrn F. Micksche in Canea über ein am 10. November d. J. dortselbst beobachtetes Phänomen von Meeressäulen, sogenannten Tromben.

Das w. M. Herr Hofrath R. v. Hochstetter übermittelt das vom Director des Canterbury-Museum und Professor der Geologie des Canterbury College (New Zealand University) Herrn Dr. Jul. v. Haast veröffentlichte Werk: „Geology of the Provinces of Canterbury and Westland, New Zealand".

Das c. M. Herr Prof. E. Weyr übersendet eine Abhandlung: „Über dreifach berührende Kegelschnitte einer ebenen Curve dritter Ordnung und vierter Classe".

Das c. M. Herr Prof. Stricker übersendet eine Abhandlung des Privatdocenten Dr. N. Weiss aus dem Institute für allgemeine und experimentelle Pathologie: „Untersuchungen über die Leitungsbahnen im Rückenmarke des Hundes".

Herr Prof. Stricker übersendet ferner eine Abhandlung des Herrn Dr. Gustav Gaertner aus dem Institute für allgemeine und experimentelle Pathologie in Wien: „Ein Beitrag zur Theorie der Harnsecretion".

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über eine neue Isomere der Gluconsäure", von Herrn M. Hönig in Brünn.
2. „Über Chordalebenen projectivischer Kugelsysteme", von Herrn Norbert Herz in Wien.

Herr Prof. Franz Exner legt eine Abhandlung vor, betitelt: „Zur Theorie der inconstanten galvanischen Elemente".

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Academia real de ciencias medicas, fisicas y naturales de la Habana: Anales. Entrega 183. Tomo XVI. Octubre 15. Habana, 1879; 8⁰.—Entrega 184. Tomo XVI. Noviembre 15. Habana, 1879; 8⁰.

Académie de Médecine: Bulletin. Nrs. 44, 45 und 47. Paris, 1879; 8⁰.

— Impériale des sciences de St. Pétersbourg: Mémoires. VIIᵉ série. Tome XXVI. Nrs. 5—11. St. Pétersbourg 1878 bis 1879; 4⁰.

— — Bulletin. Tome XXV. Nos. 4 und 5. St. Pétersbourg, 1879; 4⁰.

— — Mémoires. (Zapiski.) Tome XXXII. Nos. 1 und 2. St. Pétersburg, 1878; 8⁰. Tome XXXIII. u. XXXIV. St. Pétersbourg, 1879; 8⁰.

Akademie, kaiserlich Leopoldino-Carolinisch-Deutsche der Naturforscher: Leopoldina. Heft XV. Nr. 21—22. Halle a. S., 1879; 4⁰.

— der Wissenschaften, königl. Preuss. zu Berlin. Monatsbericht. Juli und August 1879. Berlin; 8⁰.

Beobachtungen, Schweizer. meteorologische. XIV. Jahrgang, 1877: 5. u. 6. Lieferung. Bern; 4⁰. XV. Jahrgang, 1878: 4. Lieferung. Bern; 4⁰. XVI. Jahrgang, 1879: 1. Lieferung. Bern; 4⁰.

Chemiker-Zeitung: Central-Organ. Jahrgang III. Nr. 49. Cöthen, 1879; 4⁰.

Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences. Tome LXXXIX, Nr. 21. Paris, 1879; 4⁰.

Folie, F.: Éléments d'une Théorie des Faisceaux. Bruxelles, 1878; 8⁰. — Principe de la Théorie des Faisceaux. Bruxelles, 1878; 8⁰. — Addition à notre rapport sur la Note de M. F. Santreaux; 8⁰.

Gesellschaft, deutsche für Natur- und Völkerkunde Ostasiens: Mittheilungen. 12. und 18. Heft. Yokohama, 1877 bis 1879; 4⁰.

— naturforschende in Zürich: Vierteljahresschrift. XXIII. Jahrg. 1—4. Heft. Zürich, 1878; 8⁰.

Haast, Julius von: Geology of the Provinces of Canterbury and Westland, New-Zealand. Christchurch, 1879; 8⁰.

Heidelberg, Universität: Akademische Schriften pro 1878/79. 12 Stücke. 8⁰ und 4⁰.

Hortus petropolitanus: Acta. Tomus VI. Fasciculus I. St. Petersburg, 1879; 8⁰.

Nature. Vol. XXI. Nr. 527. London, 1879; 4⁰.

Pucini, Filippo Dott.: De processo morboso del Colera asiatico del suo stadio di morte apparente e della legge matematica da cui è regolato. Memoria. Firenze, 1879; 8⁰.

„Revue politique et littéraire" et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger". IXᵉ année, 2ᵉ série, No. 23. Paris. 1879; 4⁰.

Schomburgk, Richard Dr.: On the Urari: The deadly arrow-poison of the Macusis, an Indian tribe in British Guiana. Adelaide, 1879; 8⁰. — On the naturalised weeds and other plants in South Australia. Adelaide, 1879; 8⁰.

Société géologique de Belgique: Annales. Tome V. 1877—78. Berlin, Liège, Paris, 1878; 8⁰.

Society the Asiatic of Japan: Transactions. Vol. VI. part. III. Yokohama, Shanghai, London, New-York, 1878; 8⁰. — Vol. VII. parts. 1—3. Yokohama, Shanghai, London, New-York, 1879; 8⁰.

Trois, E. Filippo: Contribuzione allo studio del sistema linfatico dei teleostei. Venezia, 1878; 8⁰.

Verein für Naturkunde zu Zwickau: Jahresbericht 1878. Zwickau, 1879; 8⁰.

Wiener medizin. Wochenschrift. XXIX. Jahrgang, Nr. 49. Wien, 1879; 4⁰.

Wolf, Rudolf: Geschichte der Vermessungen in der Schweiz als historische Einleitung zu den Arbeiten der schweizerischen geodätischen Commission. Zürich, 1879; 4⁰.

Über dreifach berührende Kegelschnitte einer ebenen Curve dritter Ordnung und vierter Classe.

Von dem c. M. Prof. Dr. **Emil Weyr.**

I. Quadratische Punktinvolutionen auf einer C^4.

1. Es sei C_3^4 eine Curve dritter Ordnung mit einem Doppelpunkte; derselbe sei d, seine beiden Nachbarpunkte seien d', d'' und seine Tangenten D', D''. Wählt man auf C_3^4 irgend ein Punktepaar x, x' so trifft die Gerade x, x' die Curve in einem Punkte ξ, welcher der dem Paare entsprechende „begleitende" Punkt genannt werden soll. Alle Punktepaare, welche denselben begleitenden Punkt besitzen, bilden eine centrale quadratische Punktinvolution auf C_3^4 deren Centrum eben jener Punkt ist.[1] Die Doppelpunkte einer Centralinvolution sind zwei conjugirte Punkte der Curve, sie besitzen das Centrum der Involution als gemeinschaftlichen Tangentialpunkt. Die Paare conjugirter Punkte bilden ebenfalls eine quadratische Punktinvolution, deren Doppelpunkte die beiden Nachbarpunkte des Doppelpunktes sind, d. h. die Punkte d', d''. Alle centralen Involutionen besitzen d', d'' als gemeinsames Punktepaar.

2. Eine beliebige quadratische Punktinvolution auf C_3^4 ist durch zwei Punktepaare bestimmt; verbindet man je zwei Punkte eines Paares durch eine Gerade, so umhüllen alle so erhaltenen Strahlen einen Kegelschnitt, welchen wir den „Involutionskegelschnitt" nennen wollen (l. c. pag. 103). In der That bestimmen die durch einen beliebigen Punkt der Ebene gehenden Strahlen

---

[1] Siehe: „Theorie der mehrdeutigen geom. Elementargebilde u. s. w.", Leipzig 1869, pag. 101.

auf C_3^4 eine cubische Punktinvolution, welche mit der vorliegenden quadratischen zwei Punktepaare gemeinschaftlich hat. [1]

Jedem Punktepaare x, x' der gegebenen Involution ist ein Punkt ξ als begleitender Punkt beigeordnet; aber auch umgekehrt sieht man leicht ein, dass jeder Punkt ξ nur ein einziges Paar der Involution begleitet.

Denn das Strahlenbüschel ξ bestimmt auf C^4 eine centrale Involution, welche mit der gegebenen nur ein Punktepaar x, x' gemeinsam hat und es ist nun offenbar ξ der das Paar x, x' begleitende Punkt.

Es entspricht also jedem Punkte ξ ein Paar x, x' der Involution und jedem Paare x, x' nur ein ξ, woraus folgt:

„Wenn auf C_3^4 eine quadratische Punktinvolution gegeben ist, so bilden die, die einzelnen Paare begleitenden Punkte mit diesen Paaren zwei ein-zweideutige Systeme.“

Es werden somit in diesen ein-zweideutigen Systemen drei Doppelpunkte (gemeinsame Punkte) auftreten, d. h. es wird dreimal geschehen, dass der Punkt ξ mit einem der beiden Punkte x, x', die er begleitet, zusammenfällt. [2] Es seien d_1, d_2, d_3 diese drei Punkte, welche mit d'_1, d'_2, d'_3 Paare bilden mögen; dann ist selbstverständlich d_i, d'_i Tangente von C_3^4 in d_i oder d'_i ist der Tangentialpunkt von d_i. Man kann also sagen: „In jeder quadratischen Punktinvolution auf C_3^4 gibt es drei Punktepaare, welche aus Punkt und Tangentialpunkt bestehen.“

Die Involution hat auch zwei Doppelpunkte deren Tagenten selbstverständlich auch den Involutionskegelschnitt berühren.

Da man die Involution auch durch die beiden Doppelpunkte bestimmen kann, so lässt sich das letzte Ergebniss auch so aussprechen: „Es gibt immer drei Punkte auf C_3^4, welche mit ihren Tangentialpunkten irgend zwei Punkte der Curve harmonisch trennen.“

3. Die Involution conjugirter Punkte ist durch die Curve selbst bestimmt, wir wollen daher diese Involution als die „absolute quadratische Punktinvolution“ auf C_3^4 bezeichnen.

---

1 Über Involutionen höherer Grade. Journal v. Borchhardt. Bd. 72, g. 292.

2 Theorie der mehrdeutigen geom. Elementargebilde u. s. w. pag. 10.

Nach bekannten Sätzen ist der ein Paar x, x' dieser absoluten Involution begleitende Punkt ξ der zu dem Tangentialpunkte des Paares x, x' conjugirte Punkt der Curve. Auch dieser Involution entspricht ein Kegelschnitt, „der absolute Involutionskegelschnitt", und auch hier wird es dreimal geschehen, dass der begleitende Punkt mit einem der Punkte des zugehörigen Paares zusammenfällt; geschieht dies z. B. in d_1 welcher mit d'_1 ein Paar bildet, so ist, weil d_1 den begleitenden Punkt darstellt und weil d_1, d'_1 ein Paar conjugirter Punkte bilden, d'_1 der gemeinschaftliche Tangentialpunkt von d_1 und d'_1, d. h. d'_1 ist ein Inflexionspunkt der Curve und d_1 der Berührungspunkt der von ihm aus an C_3^4 gehenden Tangente. Es sind also für die absolute Involution d'_1, d'_2, d'_3 die drei Inflexionspunkte der Curve und d_1, d_2, d_3 die ihnen conjugirten Punkte.

4. Wenn die quadratische Involution eine centrale wird, so ist klar, dass der Involutionskegelschnitt in ein Punktepaar zerfällt; nämlich in den Doppelpunkt der Curve und das Centrum der Involution.

Die allgemeinen quadratischen Punktinvolutionen auf der C_3^4 erhält man durch Kegelschnittbüschel, von deren vier Grundpunkten (Scheiteln) der eine im Doppelpunkte der Curve, zwei auf der Curve und der vierte ausserhalb der Curve gelegen sind. Zu jeder quadratischen Involution auf C_3^4 kann man unendlich viele, sie erzeugende Kegelschnittbüschel construiren. Sind a, a', b, b' zwei beliebige Punktepaare der Involution, α, β die diese zwei Paare begleitenden Punkte und o der Schnittpunkt von $a\,a'$ mit $b\,b'$, so bestimmt offenbar das Büschel von Kegelschnitten, welche durch die vier Punkte d, α, β, o hindurchgehen, auf C_3^4 die durch a, a', b, b' bestimmte quadratische Involution. Der durch das dritte Geradenpaar $d\,o$, $\alpha\,\beta$ dargestellte dritte degenerirte Kegelschnitt des Büschels bestimmt auf C_3^4 ein drittes Punktepaar der Involution.

II. Dreifach berührende Kegelschnitte einer C_3^4.

5. „Ist auf C_3^4 eine quadratische Involution J_2 gegeben und sind d_1, d_2, d_3 die drei Punkte, welche mit den ihre Paare begleitenden Punkten zusammenfallen, so ist die Involutionscurve ein Kegelschnitt K_2 welcher C_3^4 in den Punkten d_1, d_2, d_3 berührt."

Um nämlich die durch einen beliebigen Punkt p von C_3^4 gehenden zwei Tangenten von K_2 zu erhalten, hat man *a)* p mit dem ihm involutorisch entsprechenden Punkt p' zu verbinden und *b)* das Punktepaar zu bestimmen, welches der J_2 und der durch p als Centrum bestimmten centralen Involution gemeinsam ist; die das genannte Paar enthaltende Gerade ist die zweite durch p gehende Tangente von K_2. Führt man nun diese Construction für die Punkte d_i durch, so sieht man unmittelbar, dass beide durch d_i gehenden Tangenten von K_2 in die Gerade d_i, d'_i zusammenfallen, weil $\overline{d_i \, d'_i}$ nicht nur Verbindungslinie der zwei entsprechenden Punkte, sondern auch Verbindungslinie des Punktepaares (d_i, d'_i) ist, welches die centrale Involution, deren Centrum d_i ist, mit der gegebenen Involution gemeinschaftlich hat. Hiedurch ist der ausgesprochene Satz erwiesen.

Der der absoluten Involution entsprechende Kegelschnitt berührt also die Curve C_3^4 in den drei Punkten, in denen sie von den aus den Inflexionspunkten gehenden Tangenten berührt wird. Da jeder Nachbarpunkt des Doppelpunktes einen Doppelpunkt der absoluten Involution darstellt, so berührt der absolute Involutionskegelschnitt auch die beiden Doppelpunktstangenten. (Letzteres sind bekannte Resultate, wenn man bemerkt, dass der absolute Involutionskegelschnitt der Cayley'sche Kegelschnitt von C_3^4 ist.)

6. „Jeder die Curve C_3^4 dreifach berührende Kegelschnitt K_2 ist Involutionskegelschnitt einer quadratischen Punktinvolution auf C_3^4."

Zunächst bemerken wir, dass ein dreifach berührender Kegelschnitt vollkommen bestimmt ist, sobald man zwei von den drei Berührungspunkten annimmt. Sind etwa d_1, d_2 diese Berührungspunkte, so bilden alle Kegelschnitte, welche C_3^4 in d_1 und d_2 berühren, ein Büschel, welches auf C_3^4 eine centrale Punktinvolution bestimmt, für welche der dritte Schnittpunkt von C_3^4 mit $\overline{d_1, d_2}$ ein Doppelpunkt ist; der andere Doppelpunkt d_3 liefert mit d_1, d_2 einen die Curve in diesen drei Punkten berührenden Kegelschnitt.[1] Sind nun etwa d'_1, d'_2 die Tangential-

[1] „Über Punktsysteme auf Curven dritter Ordnung." Schlömilch's Zeitschrift, Bd. XV, pag. 357.

punkte von d_1 und d_2, so wird die durch die beiden Punktepaare d_1 d'_1, d_2 d_2 bestimmte quadratische Punktinvolution einen Involutionskegelschnitt liefern, welcher offenbar mit dem erhaltenen dreifach berührenden identisch ist.

Bekanntlich liegen die drei Punkte d'_1, d'_2, d'_3 auf einer Geraden Δ.

In dieser Art bestimmt jede auf C^4_3 befindliche quadratische Punktinvolution eine Gerade Δ in der Ebene der Curve, aber umgekehrt werden durch eine Gerade Δ der Ebene vier quadratische Punktinvolutionen (zugleich mit den dreifach berührenden Involutionskegelschnitten) bestimmt. Sind nämlich d'_1, d'_2, d'_3 die Schnitte von Δ mit C^4_3, so gehen durch jeden zwei Tangenten an C^4_3; ihre Berührungspunkte seien d_1 (d_1), d_2 (d_2), d_3 (d_3). Diese drei Punktepaare bilden bekanntlich die Ecken eines vollständigen Vierseits, in welchem also vier Dreiecke auftreten. In den Ecken eines jeden solchen Dreieckes wird C^4_3 von einem (Involutions-) Kegelschnitte berührt und den diesen Kegelschnitten entsprechenden quadratischen Punktinvolutionen ist die Gerade Δ gleichzeitig in obiger Weise zugeordnet.

7. Unter den dreifach berührenden Kegelschnitten befinden sich auch jene, welche die Curve C^4_3 an einer Stelle in zwei und an einer anderen Stelle in vier unendlich nahen Punkten durchschneiden. Es fallen also etwa d_1 und d_2 zusammen, also auch d'_1, d'_2, so dass die Gerade Δ die Tangente von C^4_3 in d'_1 wird. [1]

Wenn der Involutionskegelschnitt mit C^4_3 sechs unendlich nahe Punkte gemeinschaftlich hat, so ist er einer von den drei Kegelschnitten, welche die Curve in den Berührungspunkten der von den Inflexionspunkten an C^4_3 gehenden Tangenten berühren und ausser diesen Punkten keine weiteren mit C^4_3 gemeinschaftlich haben.

Wir haben also ausser der absoluten quadratischen Involution der conjugirten Punkte noch drei solche quadratische Involutionen auf C^4_3, denen die drei sechspunktigen Kegelschnitte der Curve als Involutionscurven entsprechen. Die diesen drei Involutionen entsprechenden Δ-Geraden sind offenbar die drei Inflexionstangenten der Curve C^4_3.

[1] Bekanntlich sind in diesem Falle d'_1 und d_3 conjugirte Punkte der Curve C^4_3.

Der Involution conjugirter Punkte entspricht die, die drei Inflexionspunkte enthaltende Gerade als Gerade Δ.

8. Die Curve C_3^4 erscheint abgebildet auf jedem ihrer dreifach berührenden Kegelschnitte. Ist K_2 einer der unendlich vielen dreifach berührenden Kegelschnitte, so tritt er, wie gezeigt wurde, als Involutionskegelschnitt einer durch ihn vollkommen bestimmten quadratischen Involution auf. Irgend ein Punkt x von C_3^4 begleitet nur ein einziges vollkommen bestimmtes Punktepaar der Involution, dessen Verbindungsgerade X durch x hindurchgeht und Tangente von K_2 ist; umgekehrt schneidet jede Tangente X von K_2 die Curve C_3^4 in drei Punkten von denen zwei ein Paar der Involution sind und der dritte als der begleitende Punkt x auftritt.

In dieser Art entspricht also jedem x von C_3^4 eine durch diesen Punkt gehende Tangente X von K_2 und umgekehrt; es erscheint somit die C_3^4 so auf K_2 abgebildet, dass jedem Punkte von C_3^4 eine Tangente von K_2 als Bild entspricht. Es ist selbstverständlich, dass man auch die Berührungspunkte der X als Bilder der x betrachten kann, wodurch die Abbildung eine punktweise wird.

9. Denkt man sich abermals durch irgend einen dreifach berührenden Kegelschnitt K_2 eine quadratische Involution auf C_3^4 bestimmt, so entspricht einem beliebigen Punkte x von C_3^4 eine Tangente von K_2 aber zugleich auch ein Strahl dx, welcher den Doppelpunkt der Curve mit dem Punkte x verbindet, so dass die Beziehung zwischen dem Strahlenbüschel dx und dem Tangentensystem X eine projectivische wird. Die Curve C_3^4 erscheint als das Erzeugniss dieser beiden projectivischen Gebilde. So kann, wenn man K_2 variirt, die Curve C_3^4 auf unendlich viele Arten als Erzeugniss eines Strahlenbüschels d und eines mit ihm projectivischen Tangentensystemes eines Kegelschnittes (K_2) erhalten werden.

10. Die Tangenten zweier, die Curve dreifach berührender Kegelschnitte K_2, K_2' werden durch die Punkte der Curve projectivisch aufeinander bezogen. Irgend ein Punkt x von C_3^4 ist nämlich begleitender Punkt eines Punktepaares der durch K_2 bestimmten Involution und ebenso eines Punktepaares der durch K_2' auf C_3^4 bestimmten quadratischen Involution.

Das erste Punktepaar bestimmt eine Tangente X von K_2 und das zweite eine Tangente X' von K_2'. Die beiden Tangentensysteme sind projectivisch und die Curve C_3^4 erscheint als deren Erzeugniss. Die beiden durch K_2, K_2 bestimmten Involutionen haben ein gemeinsames Punktepaar, dessen Verbindungslinie eine gemeinschaftliche Tangente von K_2 und K_2' ist und zugleich in obiger projectivischer Beziehung sich selbst entspricht. Dies ist auch der Grund, warum das Erzeugniss der beiden projectivischen Tangentensysteme, welches im Allgemeinen eine Curve vierter Ordnung mit drei Doppelpunkten ist, hier in eine Curve dritter Ordnung übergeht.

Über eine neue Isomere der Gluconsäure.

Von **M. Hönig.**

Von der Gruppe der Kohlenhydrate angehörigen Säuren, denen die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_7$ zukommt, sind uns bisher drei bekannt geworden: Die Mannitsäure, Gluconsäure und Dextronsäure.

Chemisch sind diese drei Isomeren vorzüglich dadurch charakterisirt, dass die Mannitsäure nach den Untersuchungen von Gorup Besanez[1] beim Behandeln mit kohlensauren Salzen zwei ihrer Wasserstoffatome gegen Metallatome austauscht und durchwegs leicht lösliche und unkrystallisirbare Salze liefert, während bei den beiden anderen durch Metallcorbonate blos ein Atom Wasserstoff ersetzt wird und leicht und gut krystallisirende Salze der alkalischen Erden, nicht aber der Alkalien, erhalten werden können. Die Glucon- und Dextronsäure unterscheiden sich nach Habermann[2] nur in den etwas verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen ihrer Salze und dem abweichenden Molekularrotationsvermögen der freien Säuren.

Gelegentlich meiner Untersuchung über die Einwirkung von Salpetersäure auf Gluconsäure[3] konnte ich die Beobachtung machen, dass Salpetersäure von etwas geringerer Concentration als der Dichte 1·4 entspricht, bei gewöhnlicher Temperatur nicht ganz ohne Einwirkung auf freie Gluconsäure bleibt, indem es mir nachher beim Abstumpfen mit kohlensauren Alkalien gelang, zum Unterschied von den drei oben genannten Säuren gut krystallisirende Salze der Alkalien zu erhalten. Da mir jedoch

---

[1] Annal. d. Ch. und Ph. Bd. 118, 259.

[2] Annal. d. Ch. und Ph., Bd. 162, S. 297.

[3] Sitzber. d. Akad. d. Wissensch., LXXVIII. Bd., II. Abth., 1878.

bei Anstellung des ersten Versuches die Concentration der angewendeten Salpetersäure nicht genau bekannt war, wollte es mir ein zweites und drittes Mal bei beliebig gewählter Concentration der Salpetersäure nicht gelingen, den Versuch mit dem gleichen Erfolge durchzuführen und es bedurfte erst einer Reihe von systematisch angestellten Experimenten mit Salpetersäuren von verschiedenen Concentrationsgraden, um wieder zu dem früher erwähnten Resultate gelangen zu können.

Eine Einwirkung auf die Gluconsäure in der angedeuteten Richtung erfolgt nämlich nur bei Anwendung einer Salpetersäure von der Dichte = 1·3.

Das am besten krystallisirende Salz ist das Ammonsalz und man erhält dasselbe auf folgendem Wege: Möglichst trockene freie Gluconsäure wird mit dem 2—3fachen Gewicht Salpetersäure von der oben angegebenen Concentration so lange bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gelassen, bis vollständige Lösung erfolgt ist. Stumpft man diese mit wässerigem Ammoniak ab und dampft soweit ein, dass sich in der Flüssigkeit beim Wegnehmen vom Wasserbade deutliche Schichtung zu zeigen beginnt, so erhält man in der Regel schon nach wenigen Stunden aus der soweit concentrirten Lösung sehr schön ausgebildete, wasserhelle Krystalle des monoklinen Systems, welche sich ziemlich rasch vermehren und von dem später mit zur Ausscheidung gelangenden salpetersauren Ammon sehr leicht durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren oder durch Behandeln mit verdünntem, circa 60% Alkohol, in dem das organisch saure Ammonsalz nur wenig löslich ist, getrennt werden können.

Ob das Salz vollkommen rein ist, lässt sich sehr gut daran erkennen, dass eine Probe desselben beim Trocknen auf 100° C. im luftverdünnten Raume vollkommen intact bleibt; die geringsten Mengen von beigemengtem salpetersauren Ammon verursachen in dem Falle ein Zusammenbacken und Bräunen der Substanz.

Dem vollständig gereinigten Product kommt die Formel $C_6H_{11}(NH_4)O_7$ zu, und ich will es mit dem Namen

paracluconsaures Ammon belegen.

I. 0·4162 gr. bei 100° C. im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·5135 gr. Kohlensäure und 0·2682 gr. Wasser.

II. 0·3218 gr. wie früher getrockneter Substanz lieferten 17·9 CC. Stickstoff bei einer Temperatur von 18° C. und 745 Mm. Barometerstand.

	Gefunden.		Berechnet.
	I	II	$C_6H_{11}(NH_4)C$
C........	33·65	—	33·80
H	7·16	—	7·04
N	—	6·31	6·48

Beim Erhitzen bis auf 120° C. bleibt das paragluconsaure Ammon vollkommen unverändert, darüber hinaus beginnt es sich unter Bräunung allmälig zu zersetzen und gibt Ammoniak ab. Hält man das Temperaturintervall 120—130° C. ein, bis die ganze in einem Retörtchen zu erhitzende Substanz sich durchwegs gebräunt hat, so entweicht nur wenig Ammoniak, und es resultirt ein Rückstand, der sich ausserordentlich leicht im Wasser löst. Nach dem Eindunsten erstarrt die wässerige Lösung beim Stehen zu einer strahlig anschiessenden Krystallmasse, der nach wiederholtem Reinigen mit Thierkohle gleichfalls noch die Zusammensetzung $C_6H_{11}(NH_4)O_7$ zukommt, wie dies die folgenden analytischen Daten beweisen.

I. 0·3426 gr. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0·4218 gr. Kohlendioxyd und 0·2232 gr. Wasser.

II. Aus 0·3405 gr. Substanz resultirten 18·5 CC. Stickstoff A = 16° C., b = 740·5 Mm.

	Gefunden.		Berechnet.
	I	II	$C_6H_{11}(NH_4)O_7$
C........	33·58%	—	33·80%
H	7·24 „	—	7·04 „
N		6·17%	6·48 „

Zu dem im Wasser ganz gleich leicht löslichen und in demselben Habitus krystallisirenden Ammonsalz gelangt man auch, wenn man die aus dem paragluconsauren Ammon durch Ueberführen in das Bleisalz und Zerlegen desselben mit Schwefelwasserstoff erhaltene freie Säure mit Ammoniak absättigt. Ob und inwieweit man es hier mit einer anderen Isomere der Glucon-

säure zu thun hat, muss vorläufig unentschieden bleiben, da das aus diesem Ammonsalz durch genaues Hinzufügen der stöchiometrischen Kalimenge erhaltene Kalisalz seinem Aussehen nach, sowie in Bezug auf seine leichte Löslichkeit im Wasser dem, wie weiterfolgend beschrieben, dargestellten paragluconsauren Kali fast vollkommen gleicht.

Die freie Paragluconsäure, wie sie durch Zerlegen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Eindunsten über Schwefelsäure im Vacuum erhalten wird, stellt einen fast farblosen stark sauer schmeckenden Syrup dar, welcher auch nach monatelangem Stehen keine Spur von Krystallisation zeigt. Wie die Gluconsäure ist sie in starkem Weingeist unlöslich und wird ihre wässerige Lösung von Metallsalzen nicht gefällt.

Das paragluconsaure Kali wird gleichfalls krystallisirt erhalten, wenn man die, wie früher angegeben, mit Salpetersäure von der $d = 1 \cdot 3$ behandelte freie Gluconsäure mit kohlensaurem Kali abstumpft und fractionirt krystallisiren lässt. Zuerst schiesst Kalisalpeter an; die Mutterlauge wird an der Pumpe von den erhaltenen Krystallen so oft getrennt, als sich beim weiteren Einengen noch eine Spur von salpetersaurem Kali ausscheidet, worauf sie, schon dem völligen Eintrocknen nahe, zu wawellitartig aussehenden Krystallbüscheln erstarrt.

Die Analyse des einmal umkrystallisirten Productes ergab nach dem Trocknen bei 100° C. im Vacuum folgende Zahlen:

I. 0·2973 gr. Substanz lieferten 0·1121 gr. schwefelsaures Kali.

II. Von 0·3047 gr. Substanz resultirten 0·3404 gr. Kohlensäure und 0·1322 gr. Wasser.

	Gefunden		Berechnet
	I	II	$C_6H_{11}KO_7$
C	—	30·47	30·75
H	—	4·82	4·69
K	16·91	—	16·70

Die paragluconsauren Salze der alkalischen Erden konnten nicht krystallisirt erhalten werden und bildet dieser Umstand mit ein wesentliches Moment zur Unterscheidung der Gluconsäure von der Paragluconsäure.

Zu ihrer Darstellung wurde die Lösung der Gluconsäure in Salpetersäure von der $d = 1 \cdot 3$ mit kohlensauren Erden abgesättigt.

Beim Baritsalze speciell wurde in ganz ähnlicher Weise, wie beim Kalisalz, durch fractionirte Krystallisation der sich zuerst ausscheidende salpetersaure Barit getrennt, während beim Kalksalz die Trennung vom salpetersauren Kalk durch absoluten Alkohol bewirkt wurde.

Das Baritsalz stellt, in der Weise gewonnen, nach dem völligen Eintrocknen eine schwach gelblich gefärbte, glasartige, spröde amorphe Masse dar, die im Wasser sehr leicht löslich ist und durch Alkohol aus der wässerigen Lösung in Form weisser Flocken niederfällt.

0·3384 gr. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·1509 gr. schwefelsauren Barit.

	$C_6H_{11}BaO_7$ [1]	Gefunden.
Ba........	26%	26·23%

Das Kalksalz wird bei seiner Darstellung als weisser flockiger Niederschlag erhalten, der, nach dem Trocknen zerrieben, ein weisses amorphes Pulver gibt.

0·3145 gr. Substanz, bei 100° C. getrocknet, lieferten 0·1016 gr. schwefelsauren Kalk.

	$C_6H_{11}CaO_7$ [2]	Gefunden.
Ca........	9·35%	9·51%

Die wässerigen Lösungen der paragluconsauren Salze werden durch neutrales essigsaures Blei nicht gefällt; beim Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxyd jedoch entsteht ein weisser voluminöser Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen die Zusammensetzung $C_6H_8Pb_2O_7$ besitzt.

0·3546 gr. Substanz gaben 0·2603 gr. Bleioxyd; das entspricht 68·15% Blei, während die obige Formel 68·31% Blei verlangt.

Mit dem Abschlusse dieser Mittheilungen beschäftigt, gelange ich zur Kenntniss der jüngst in den Berichten der deutschen

---

[1] Ba = 86 5.

[2] Ca = 20.

chemischen Gesellschaft[1] im Auszuge veröffentlichten Arbeit von O. Grieshammer „Über die Einwirkung von Brom auf Rohrzucker“.

Er erhält, etwas abweichend von Hlasiwetz und Habermann, die bei der Einwirkung von Chlor etc. auf Rohrzucker zu denselben Resultaten wie beim Traubenzucker kamen, also Gluconsäure fanden, eine mit der Gluconsäure isomere Säure, die sowohl krystallisirende Salze der alkalischen Erden, als der Alkalien lieferte.

Hält man die früher schon bekannt gewordenen Resultate über die Säuren von der Formel $C_6H_{12}O_7$ aus der Gruppe der Kohlenhydrate mit den in der vorstehenden Abhandlung von mir, sowie die von Grieshammer gefundenen zusammen, so sind uns jetzt 5 isomere Säuren der Formel $C_6H_{12}O_7$ bekannt, die sich in Bezug auf Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze in folgendes Schema bringen lassen.

Name der Säure	freie Säure	Salze der Alkalien	Salze der alkal. Erden
Mannitsäure	amorph	amorph	amorph
Gluconsäure	„	„	krystallisirt
Dextronsäure	„	„	„
Paragluconsäure	„	krystallisirt	amorph
Gluconsäure von Grieshammer	„	„	krystallisirt

Vergleicht man nun, inwieweit sich diese Ergebnisse experimenteller Forschung mit den Anschauungen der herrschenden Theorie in Einklang bringen lassen, so findet man, dass mit der Zahl 5 noch keineswegs alle möglichen isomeren Säuren der Formel $C_6H_{12}O_7$ erschöpft sind.

Es lassen sich nämlich zunächst, wenn man die beschränkende Annahme macht, dass ein Kohlenstoffatom nicht mehr als eine Hydroxylgruppe festzuhalten vermag — wie schon Fittig[2] nachgewiesen hat — nur vier sechssäurige Alkohole aufstellen.

---

[1] Jhrg. 12, 2100.

[2] Festschrift 1871.

I	II	III	IV
CH_2OH $CH\cdot OH$ $CH\cdot OH$ $CH\cdot OH$ $CH\cdot OH$ CH_2OH	CH_2OH $CH_2OH(b)$ $C\cdot OH$ $CH\cdot OH$ $CH\cdot OH$ $CH_2OH(a)$	CH_2OH $CH\cdot OH$ $C<^{CH_2OH(b)}_{OH}$ $CH\cdot OH$ $CH_2OH(a)$	CH_2OH $C\cdot OH—CH_2OH$ $C\cdot OH—CH_2OH$ CH_2OH

Das Schema I und IV lässt der vollkommenen symmetrischen Anordnung zufolge nur je eine Säure zu, von II und III hingegen sind je zwei Säuren möglich, je nachdem man sich die $C{=}O\cdot OH$-Gruppe in der Stellung *a* oder *b* denkt.

Im Ganzen wäre somit die Möglichkeit von 6 Isomeren gegeben; es kommt jedoch noch eine siebente hinzu, wenn man mit Fittig für die Mannitsäure speciell, um die Thatsache, dass sie sich wie eine 2basische Säure verhält, zu erklären, eine innere Oxydation annimmt und diese durch folgende Formel veranschaulicht.

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ CH\cdot OH \\ C<^{OH} \\ \ \ \ \ \ \ \ >O \\ C<_{OH} \\ CH\cdot OH \\ CH_2OH \end{array}$$

Wenn man wie üblich für die Gluconsäure die normale Structurformel gelten lässt, so bleibt für die hier in Betracht zu ziehende Paragluconsäure nur die Wahl zwischen einer sich aus den Schemen II und III ergebenden Formeln; denn der Art ihrer beschriebenen Bildungsweise nach muss die letztgenannte Säure als ein Zwischenglied der Gluconsäure zu denen mit Salpetersäure sich ergebenden Oxydationsproducten angesehen werden, und da als solche von mir[1] Zuckersäure, eventuell Weinsäure und Oxal-

[1] Sitzungsberichte der k. Wiener Akad. der Wissensch., LXXVIII. Bd., II. Abth., 1878.

säure nachgewiesen wurden, so muss die zu wählende Formel noch ungezwungen die Bildung namentlich der beiden letztangeführten Säuren zulassen.

Am relativ einfachsten geschieht dies wohl durch die Wahl einer der sich aus III ergebenden Formeln:

$$\begin{array}{ll}
CH_2OH & CH_2OH \\
| & | \\
CH \cdot OH & CH \cdot OH \\
| & | \\
C\langle^{OH}_{CH_2OH} & C\langle^{OH}_{COOH} \\
\hline
| & | \\
CH \cdot OH & CH \cdot OH \\
| & | \\
CO \cdot OH & CH_2OH
\end{array}$$

Brünn, Laboratorium des Prof. Dr. Habermann.

Zur Theorie der inconstanten galvanischen Elemente.

(Ausgeführt im physikalischen Cabinete der Wiener Universität.)

Von Dr. **Franz Exner,**
a. ö. Professor der Physik an der Universität Wien.

Wenn wir galvanische Elemente mit zwei Flüssigkeiten (Daniell, Grove, Bunsen) als constante, solche mit nur einer Flüssigkeit (Smee, Volta) als inconstante Elemente bezeichnen, so beziehen sich die Ausdrücke constant oder inconstant natürlich nur auf die elektromotorische Kraft, nicht aber auf den Widerstand; bleibt ein Daniell'sches Element längere Zeit geschlossen, so ändert sich dadurch sein anfänglicher Werth nicht wesentlich, schliesst man dagegen ein Smee'sches Element auch nur auf sehr kurze Zeit, so sinkt seine ursprüngliche elektromotorische Kraft dadurch schon bedeutend. Dieser Unterschied zwischen einem Daniell und einem Smee wird gegenwärtig allgemein dem Umstande zugeschrieben, dass nur in letzterem sich eine galvanische Polarisation einstellt, die sich von der ursprünglichen Kraft des Elementes subtrahirt. Während im Daniell der bei der Oxydation des Zinkes frei werdende Wasserstoff an der negativen Elektrode zur Reduction von Kupfer verbraucht wird, also gar nicht in Gasform an derselben erscheint, scheidet sich im Smee (Zn, H_2SO_4 aq, Pt) derselbe frei ab und bedeckt das Platin mit einer Wasserstoffschichte. Da nun, wie man bisher allgemein angenommen hat, ein Metall, z. B. Platin, durch Berührung mit Wasserstoff elektromotorisch erregt wird, so ist hierin der Grund zu einer Polarisation gegeben, deren elektromotorische Kraft sich natürlich von der anfänglichen des Elementes subtrahirt und so das rasche Absinken der letzteren nach Schluss des Elementes bedingt.

Diese Erklärungsweise des Phänomens scheint mir aus mehrfachen Gründen unhaltbar; zunächst desshalb, weil, wie im Nachfolgenden gezeigt werden soll, eine solche Polarisation in galvanischen Elementen überhaupt nicht existirt.

In einer früheren Untersuchung über die Natur der galvanischen Polarisation [1] habe ich an der Hand der Thatsachen die Ansicht entwickelt, dass es eine sogenannte elektromotorische Erregung der Metalle durch den Contact mit Gasen nicht gibt; ich habe ferner darin den Nachweis geliefert, dass die in irgend einem Zersetzungsapparate entstehende Polarisation ihren Ursprung, ganz entgegen der jetzt herrschenden Ansicht, lediglich in der Wiedervereinigung der ausgeschiedenen Jonen hat, also in der Rückbildung des zersetzten Elektrolyten, und dass dabei die Elektroden, insoferne sie nicht selbst chemisch verändert werden, nur die Rolle von Zu- und Ableitern der Elektricität spielen. Dabei ist die elektromotorische Kraft der Polarisation durch die dem rückläufigen chemischen Processe entsprechende Wärmetönung gemessen, ganz so wie die elektromotorische Kraft irgend eines Elementes durch die Wärmetönung der in demselben auftretenden chemischen Vorgänge.

Es ist einleuchtend, dass nach dieser Theorie unter zweierlei Umständen die Zerlegung eines Elektrolyten ohne gleichzeitig auftretende Polarisation stattfinden kann: erstens, wenn aus irgend welchen Gründen eine Rückbildung desselben aus den Jonen unmöglich ist und zweitens, wenn diese Rückbildung mit der Wärmetönung gleich Null vor sich geht. Der erste Fall tritt z. B. ein bei der Elektrolyse von Wasser zwischen Elektroden aus Zink; da ist eine Rückbildung des Wassers unmöglich, da der ausgeschiedene Wasserstoff nicht im Stande ist, den Sauerstoff aus seiner Verbindung mit Zink zu treiben; die Polarisation ist daher gleich Null. Der zweite Fall wird beobachtet, sobald man irgend eine Salzlösung zwischen Elektroden aus dem zugehörigen Metalle zersetzt, z. B. Kupfervitriol zwischen Kupfer-, oder Zinkvitriollösung zwischen Zink-Elektroden etc. Hier ist die Wärmetönung bei Rückbildung des Elektrolyten gleich Null und

---

[1] Diese Ber., Bd. LXXVIII und Wied. Ann. Bd. VI.

somit auch die Polarisation. Es kann demnach eine Polarisation nur dann eintreten, wenn die Rückbildung des Elektrolyten unter Wärmegewinn vor sich geht, wie etwa bei der Zersetzung des Wassers zwischen Kupferelektroden, wo der ausgeschiedene Wasserstoff das Kupfer unter Rückbildung von Wasser und unter Wärmegewinn reducirt.

Wir wollen nun zunächst, von dieser Anschauung ausgehend, und dann vom Standpunkte der Contacttheorie die Vorgänge in einem sogenannten polarisirbaren Elemente, z.B. in einem Smee, betrachten.

Die elektromotorische Kraft des Smee'schen Elementes lässt sich mit der eines Daniell'schen, die wir als Einheit wählen wollen, leicht folgendermassen vergleichen, wenn wir für die sich abspielenden chemischen Processe in bekannter Weise die Wärmewerthe nach J. Thomsen setzen.

Für 1 Äquivalent verbrannten Zinkes werden im Daniell verfügbar 24300 Calorien. Bei gleichem Zinkverbrauch kann das Smee offenbar nur viel weniger Wärme, respective elektromotorische Kraft liefern; denn da in demselben für 1 Äquivalent verbrannten Zinkes auch 1 Äquivalent Wasserstoff frei wird, so muss auch die äquivalente Menge Wassers zersetzt werden. Wir erhalten dem entsprechend für die Verbrennung eines Äquivalentes Zink und für die Überführung derselben in gelöstes schwefelsaures Zinkoxyd 52370 Calorien verfügbar. Davon werden aber auf die gleichzeitige Zersetzung des Wassers verwendet 34570 Cal. Somit verbleiben im Ganzen 17800 Cal.

Wenn wir also die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes zur Einheit wählen, so erhalten wir: $D = 1$; $S = 0{\cdot}732$.

Diese elektromotorische Kraft des Smee'schen Elementes wollen wir zum Unterschiede von der thatsächlich beobachteten kurzweg die theoretische nennen.

Untersuchen wir nun, ob nach der im Vorangehenden zu Grunde gelegten Theorie eine Änderung dieser theoretischen elektromotorischen Kraft durch den Eintritt einer Polarisation möglich ist. Diese Frage verneint sich sofort; denn da eine Polarisation nur als Folge einer Rückbildung des zersetzten Elektrolyten im Elemente auftreten könnte, der Wasserstoff aber

nicht im Stande ist, das Zink aus seiner Verbindung mit Sauerstoff zu treiben — die Verbrennungswärme des Zinkes ist bedeutend grösser als die des Wasserstoffes — so entfällt damit jeder Grund zur Entstehung einer Polarisation. Die an einem Smee'schen Elemente beobachtete elektromotorische Kraft, die wir der Kürze halber die effective nennen wollen, müsste also mit der theoretischen übereinstimmen und, wie diese, vollkommen constant sein.

Aus der ganzen Betrachtungsweise geht auch weiter hervor, dass diese elektromotorische Kraft ungeändert dieselbe bleiben muss, gleichgiltig, welches Metall den negativen Pol des Elementes bildet, so lange nur die chemischen Vorgänge dieselben bleiben. Ersetzen wir z. B. das Platin durch Kupfer (Volta's Element) oder durch Kohle, so muss diese Abänderung ohne Einfluss auf die Kraft des Elementes sein.

Betrachten wir nun die Sache vom Standpunkte der Contacttheorie. Auch diese muss als Maass der elektromotorischen Kraft die Wärmetönung der chemischen Processe ansehen, um nicht mit dem Principe von der Erhaltung der Kraft in Widerspruch zu kommen. Auch nach der Contacttheorie berechnet sich also die theoretische elektromotorische Kraft des Smee zu 0·732 D. Da aber die Bedeckung des Platins mit Wasserstoff zur Entstehung einer Polarisation Veranlassung gibt, so müsste die effective elektromotorische Kraft um diesen Betrag kleiner erscheinen, als die theoretische; mit anderen Worten, es müsste die Kraft eines frisch zusammengestellten Smee'schen Elementes mit dem Werthe 0·732 D. beginnen und nach Schliessung desselben rasch auf einen vorläufig nicht näher bestimmten tieferen Werth absinken.

Vergleichen wir nun die Erfahrung mit diesen Folgerungen aus der chemischen, respective aus der Contacttheorie.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die elektromotorische Kraft eines Smee'schen Elementes während des Gebrauches schnell abnimmt, und zwar um den weitaus grössten Theil des Betrages gleich zu Anfang, während es später einen ziemlich constanten Werth einhält. Diese Beobachtung macht man wenigstens an Smee'schen Elementen von der allgemein üblichen Form,

bei denen sich das Zink und das Platin in demselben Gefässe mit angesäuertem Wasser befinden.

Es scheint auf den ersten Blick, als würde dieses Factum sehr zu Gunsten der Contacttheorie und direct gegen die chemische Theorie sprechen; allein diese Täuschung verschwindet sofort, wenn man die Vorgänge im Smee'schen Element auch nur oberflächlich in quantitativer Hinsicht untersucht. Was fordert denn die Contacttheorie? Sie fordert, dass die elektromotorische Kraft mit dem Werthe 0·73 D. beginne und auf einen niedrigeren absinke. Und was ergibt das Experiment? Es ergibt, dass das Smee'sche Element anfangs eine Kraft hat, grösser als ein Daniell, und dass diese bald nach Schliessung auf den Werth 0·73 D. herabsinkt, auf diesem Werth aber vollkommen constant bleibt, wie ein Daniell auf dem seinigen. Mit anderen Worten, es ist die schliessliche effective (beobachtete) elektromotorische Kraft gleich der von der chemischen Theorie geforderten theoretischen und gleich der von der Contacttheorie verlangten anfänglichen, noch durch keine Polarisation verminderten Kraft. Fragen wir gleich weiter, wie gross denn die Verminderung ist, die der anfängliche Werth 0·73 D. durch die Polarisation erleiden soll, so gibt uns die Contacttheorie darauf keine Antwort. Es hat zwar Beetz [1] die Polarisation des Platins durch Wasserstoff zu 0·81 D. bestimmt, allein diese Grösse — die, nebenbei bemerkt, gar keinen Sinn hat, wie ich in meiner eingangs erwähnten Arbeit über die galvanische Polarisation zeigte — bezieht sich auf das sogenannte Maximum der Polarisation. In der That, wäre die Gegenkraft im Smee'schen Elemente gleich 0·81 D., so müsste die effective Kraft derselben negativ sein, was eine Unmöglichkeit wäre. Die Contacttheoretiker haben desshalb angenommen, dass die Grösse der Polarisation von der Intensität des primären Stromes abhänge — was, wenn einmal Zersetzung eintritt, gleichfalls nicht wahr ist — und, vorausgesetzt dass dieselbe im Smee'schen Elemente immer unter der Kraft des primären Stromes (0·73 D.) bleibe, eine Voraussetzung, die absolut unbegründet ist. Dass diese Erklärung durch eine von der Stromstärke abhängige Polarisation eine unrichtige ist, geht schon aus

---

[1] Wied. Ann. V.

Folgendem hervor: construirt man sich zwei Smee'sche Elemente, von denen das eine einen viele hundertmal grösseren Widerstand hat als das andere, so müsste nach der Contacttheorie in dem Elemente mit grossem Widerstand die Polarisation viel geringer, die effective elektromotorische Kraft somit viel grösser sein, als in dem anderen. Der Versuch spricht dagegen, es zeigen beide Elemente absolut dieselbe Kraft, und ausserdem ist diese nicht kleiner, sondern gleich der theoretischen von 0·73 D.

Nach alledem ist die bisher übliche Betrachtungsweise der Vorgänge in einem inconstanten Elemente nicht danach angethan, zur Aufklärung derselben auch nur das Geringste beizutragen. Versuchen wir dagegen, vom Standpunkte der chemischen Theorie der Sache näher zu kommen.

Die chemische Theorie betrachtet als Quelle des elektrischen Stromes einzig und allein die chemischen Vorgänge im Element und setzt die erzeugte elektromotorische Kraft der Wärmetönung dieser Vorgänge proportional. Danach ist klar, dass die Kraft eines Elementes so lange constant bleibt, als in der Natur der chemischen Processe sich nichts ändert, dass aber auch eine jede derartige Änderung von einer entsprechenden Schwankung der elektromotorischen Kraft begleitet werden muss. Im Smee'schen Elemente spielen sich kurz die folgenden Processe ab, während der Auflösung von einem Äquivalent Zink. Es wird die entsprechende Menge Wasser zersetzt — ob direct oder nach Abspaltung von SO_3 ist gleichgiltig, da in letzterem Falle die zur Abspaltung nöthige Wärmemenge sofort wieder ersetzt wird, wenn sich SO_3 mit dem überschüssigen Wasser verbindet. Ein solcher Überschuss von Wasser, in dem das Schwefelsäurehydrat gelöst ist, muss allerdings stets vorhanden sein, wenn die Betrachtungen gelten sollen; es ist auch bekannt, dass, wenn man zu den höchsten Concentrationen übergeht, sich dann die elektromotorische Kraft in der entsprechenden Weise ändert.

Von den Zersetzungsproducten des Wassers wird der Wasserstoff am negativen Pol frei, der Sauerstoff oxydirt das Zink, das weiter in gelöstes schwefelsaures Zinkoxyd überführt wird. Die letzteren Processe liefern, die Wasserzersetzung verbraucht Wärme; die restirende Differenz von 17800 Calorien gibt

schliesslich ein Maass der erzeugten elektromotorischen Kraft (0·732 D.).

Dieser Werth muss constant bleiben, so lange sich im Wärmewerth der chemischen Processe nichts ändert, d. h. so lange wir es mit einem idealen Smee'schen Elemente zu thun haben. Die Elemente in der Gestalt, wie wir sie gewöhnlich verwenden, genügen aber dieser Bedingung aus zwei Gründen nicht, von denen sich der eine wie der andere leicht beheben lässt, so lange es sich nur um eine wissenschaftliche Untersuchung und nicht um eine praktische Verwerthung der Elemente handelt. Die beiden in Rede stehenden Ursachen haben entgegengesetzte Tendenz, die eine sucht die Kraft des Elementes zu erhöhen, die andere sie zu vermindern; die erste ist die Anwesenheit von freiem Sauerstoff im Wasser, die andere ist die Bildung von Zinksulfatlösung im Elemente.

Wir wollen nun die Wirkung dieser beiden Ursachen genauer erwägen. Dass jedes Wasser, das frei an der Luft steht, eine gewisse Menge Sauerstoff gelöst enthält, darüber kann wohl kein Zweifel herrschen. Jeder, der sich mit galvanischer Polarisation oder mit der Erscheinung der elektrolytischen Convection beschäftigt hat, wird wissen, wie ausserordentlich schwer, ja nahezu unmöglich es ist, Wasser vollkommen luftfrei zu erhalten. Auskochen desselben oder Auspumpen mittelst einer gewöhnlichen Luftpumpe genügt bei Weitem nicht; nur lange dauerndes Stehenlassen im Vacuo einer Quecksilberluftpumpe vermag die absorbirten Gase nahezu vollständig zu entfernen. Enthält aber das Wasser des Smee'schen Elementes freien Sauerstoff, dann wird der Wärmewerth der chemischen Processe ein wesentlich anderer. Der Wasserstoff, der sonst am Platin frei werden würde, findet jetzt in dessen Umgebung Sauerstoff vor und verbindet sich mit demselben zu Wasser, wobei wieder eine gewisse Wärmemenge verfügbar wird. Gesetzt den Fall, es wäre am Platin und in der Umgebung desselben eine genügende Sauerstoffmenge vorhanden, um den ganzen Wasserstoff zu oxydiren, welche Wirkung würde dies auf die Kraft des Elementes haben? Durch die Bildung des $ZnSO_4$ und Lösung desselben werden gewonnen 52370 Cal. per Äquivalent, für das gleichzeitig zersetzte Wasser kämen davon in Abzug 34570 Cal.; da aber eine thatsächliche Wasser-

zersetzung nicht eintritt, weil der frei werdende Wasserstoff vom gelösten Sauerstoff sofort wieder oxydirt wird, so entfällt die betreffende Wärmeverminderung vollständig, und es bleiben zur Erzeugung von elektromotorischer Kraft die vollen 52370 Cal. verfügbar; d. h. das Smee'sche Element hätte in diesem äussersten Falle eine Kraft = 2·15 D.

Dieser Fall, dass der ganze Wasserstoff vor seinem Freiwerden wieder oxydirt wird, dürfte wohl sehr selten vorkommen und jedenfalls nur äusserst kurze Zeit dauern; aber ein gewisser Theil desselben wird insolange stets wieder zu Wasser werden, als noch ein Sauerstoffvorrath vorhanden ist und eine diesem Theile entsprechende Erhöhung der elektromotorischen Kraft über die theoretische wird das Element anzeigen. Bedenkt man nun, dass der absorbirte Sauerstoff im Vergleich mit dem entwickelten Wasserstoff stets eine ziemlich beschränkte Menge repräsentirt, so wird man begreifen, warum die Kraft des Smee'schen Elementes, wenn dasselbe frisch in Gebrauch gesetzt wird, stets mit einem Werthe anhebt, der zwischen 0·73 und 2·15 D. liegt und warum dieser Werth in kurzer Zeit auf den theoretischen von 0·73 D. herabsinkt. Dieses Absinken erfolgt eben in dem Maasse, als der Vorrath an Sauerstoff sich erschöpft. Ich unterlasse es vorläufig, auf all' die bekannten Umstände einzugehen, die die Kraft eines solchen Elementes temporär erhöhen, wie: Schütteln, Einblasen von Luft, Herausheben des Platins aus der Flüssigkeit etc.; die Erklärung ergibt sich in jedem einzelnen Falle von selbst. Nur auf ein Factum möchte ich noch aufmerksam machen, das man oft zu beobachten Gelegenheit hat: Schliesst man ein Smee'sches Element, das lufthaltiges Wasser enthält, so bemerkt man ein Auftreten des Wasserstoffes oft erst eine halbe Minute nach Herstellung des Schlusses, was deutlich zeigt, dass die ersten Partien desselben oxydirt wurden. Dessgleichen ist es eine bekannte Erscheinung, dass in einem Wasservoltameter der Wasserstoff oft erst beträchtlich später erschien, als der Sauerstoff.

Dieser Einfluss des gelösten Sauerstoffes auf die elektromotorische Kraft eines Elementes ist auch schon öfters beobachtet worden, so haben z. B. De Fonvielle und Dehérain[1] gefunden,

[1] Compt. rend. XLVII.

dass Batterien die mit sauerstoffhaltigem Wasser gefüllt sind, beträchtlich stärker wirken, als solche mit luftfreiem. Auch Maryé-Davy[1] hat gerade in Bezug auf das Smee'sche Element einen bedeutenden Einfluss des gelösten Sauerstoffes auf die elektromotorische Kraft constatirt.

Wenn es sich nun darum handelt, die wirkliche Kraft eines Smee'schen Elementes zu bestimmen, d. h. eines Elementes, dessen Processe dem Schema $Zn|H_2SO_4$ aq.|Pt entsprechen, so ist es vor Allem nöthig, sich dem Einflusse des gelösten Sauerstoffes zu entziehen. Da Auskochen, Auspumpen und dergleichen immer nur sehr mangelhaft nützt, so bleibt nichts übrig, als den Sauerstoffvorrath durch die Wasserstoffentwicklung des Elementes selbst sich erschöpfen zu lassen, was, wenn der Widerstand desselben nicht sehr gross ist, stets in kurzer Zeit, meist in 1 bis 2 Minuten, erreicht ist. Man findet dann, wie die nachfolgenden Beobachtungen zeigen werden, die elektromotorische Kraft vollkommen constant und genau gleich dem theoretischen Werthe von 0·73 D.

Nun wäre noch der zweite Umstand zu erwähnen, der die Kraft des Smee'schen Elementes beeinflusst, nämlich die Bildung von Zinkvitriollösung. Die Wirkung dieses Umstandes ist zu bekannt, als dass ich weiter darauf eingehen sollte, ich will nur kurz erwähnen, dass in dem Maasse, als die Zinkvitriollösung neben dem Wasser zersetzt wird, die elektromotorische Kraft des Elementes abnehmen muss, da zu dieser Zersetzung bedeutend mehr Wärme verbraucht wird, als zu der des Wassers. Es lässt sich auch ohne weiters einsehen, dass, sobald der ganze Strom nur mehr durch Zinkvitriollösung gehen kann, dann die Kraft des Elementes auf Null herabsinken muss, indem die ganze durch Verbrennung des Zinkes auf der einen Seite gewonnene Arbeit zur Ausscheidung einer äquivalenten Menge Zinkes auf der anderen Seite verbraucht wird. Man hat dann eben kein Smee'sches Element mehr, sondern Zink und Zink in einer Lösung von Zinkvitriol.

Dieser Einfluss des gelösten Zinkvitriols lässt sich im Experimente aber sehr leicht beheben; man hat zu dem Zwecke nichts

[1] Compt. rend. LIII.

weiter zu thun als das Zink und das Platin in getrennte Gefässe zu geben und diese durch einen Säurebügel mit einander zu verbinden. Zieht man die Glasröhre, die den Bügel bildet, etwa noch auf einer Seite in eine feine Spitze aus, so kann das Element durch Stunden geschlossen bleiben, ohne dass eine irgend merkliche Menge von Zinkvitriol in das Gefäss mit Platin gelangt. Bei einem so zusammengestellten Elemente dauert es in Folge des grösseren Widerstandes natürlich etwas länger, bis der Vorrath von absorbirtem Sauerstoff erschöpft ist.

Ich will nun an die Mittheilung der Beobachtungen gehen; da die Versuche nichts weiter bezweckten, als eine Bestimmung der elektromotorischen Kraft des Smee'schen Elementes, eine Bestimmung die sich jederzeit leicht und ohne Vorbereitungen wiederholen lässt, so glaube ich mich auch in Bezug auf die Mittheilung von Versuchen auf Weniges beschränken zu können. Das Dilemma, welches durch die nun folgenden Versuchsresultate gelöst werden soll, will ich noch einmal kurz so formuliren: Die Contacttheorie verlangt, dass die elektromotorische Kraft eines Smee'schen Elementes mit dem Werthe 0·732 D. beginne, dann aber auf einen niedrigeren Werth absinke, der abhängt von der Grösse der entstandenen Polarisation, d. h. auch von der Grösse des Widerstandes; ferner, dass dieselbe sich ändert, je nach der Natur des negativen Metalles. Die chemische Theorie dagegen fordert, dass das Smee'sche Element anfangs eine Kraft habe zwischen 0·732 und 2·15 D., dass dieser Werth absinke bis auf 0·732 D. und von da ab vollkommen constant sei; und zwar gleichgiltig, welches Metall den negativen Pol bildet, so lange dasselbe nicht zu chemischen Veränderungen Anlass bietet. Ferner muss der Werth 0·732 D. auch unabhängig sein vom Widerstande des Elementes.[1]

Die nun folgenden Bestimmungen geschahen sämmtlich auf elektrometrischem Wege aus Gründen, auf die ich noch zurückkommen werde. Die Versuchsanordnung war kurz die folgende: Von den beiden Polen des isolirt aufgestellten Elementes gingen Leitungsdrähte zu den Klemmen eines gewöhnlichen, gleichfalls

[1] Die Widerstände der äusseren Schliessungen waren bei allen Versuchen gleich Null zu setzen.

isolirten Contactschlüssels, der den Strom zu schliessen und zu unterbrechen gestattete. Von dem einen Pol ging ausserdem eine Leitung zur Erde und von dem andern eine solche zum Biscuit eines Branly'schen Quadrant-Elektrometers, dessen Quadrantenpaare durch eine Zamboni'sche Säule auf constanter Potentialdifferenz gehalten wurden. Die natürlich mit Fernrohr und Scala abgelesenen Ausschläge waren den elektromotorischen Kräften proportional; letztere wurden auf den Ausschlag eines Normal-Daniell als Einheit bezogen. Bei den folgenden Beobachtungen befanden sich das Zink und das Platin des Smee'schen Elementes in getrennten Gefässen.

Es wurde zunächst der Effect des Normal-Daniell (Zn | H_2SO_4 aq. | H_2O | $CuSO_4$ aq. | Cu) bestimmt. Unter N ist die Ruhelage des Elektrometers, unter A der Ausschlag nach Verbindung mit dem Elemente notirt. Diese Messung geschieht einfach dadurch, dass in der oben gegebenen Anordnung — an Stelle des Smee natürlich das Daniell gesetzt — durch Öffnen des Schlüssels der Strom des vorher in sich geschlossenen Elementes für die Dauer der Messung unterbrochen wird; die elektromotorischen Kräfte werden somit im ungeschlossenen Elemente bestimmt.

Normal-Daniell:

$$\begin{array}{r} N = 685 \\ A = 711 \\ \hline D = 26 \end{array}$$

Der elektromotorischen Kraft von 1 D. entspricht somit eine Ablenkung von 26 Scalentheilen.

Smee's Element. Frisch gefüllt und noch nicht geschlossen:

$$\begin{array}{r} N = 695 \\ A = 725 \\ \hline S = 30 \end{array} = 1 \cdot 15\ D.$$

Das Element hatte somit, bevor noch Wasserstoffentwicklung eintrat, eine Kraft von $\frac{30}{26} = 1 \cdot 15$ D. Nun wurde dasselbe ohne

äusseren Widerstand in sich selbst geschlossen und von Zeit zu Zeit eine Bestimmung gemacht; die Unterbrechung während der Messung dauerte nie länger als $^1/_4$ Minute. Unmittelbar nach der ersten Beobachtung ergab sich nach kurzer Schliessung des Elementes:

$$\begin{array}{l} N = 698 \\ A = 720 \\ \hline S = \quad 22 = 0 \cdot 81 \text{ D.} \end{array}$$

Von der nächsten Beobachtung ab war schon der Werth constant wie aus Folgendem hervorgeht:

$$\begin{array}{l} N = 699 \\ A = 718 \\ \hline S = \quad 19 = 0 \cdot 731 \text{ D.} \end{array} \qquad \begin{array}{l} N = 698 \\ A = 717 \\ \hline S = \quad 19 = 0 \cdot 731 \text{ D.} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} N = 700 \cdot 5 \\ A = 719 \cdot 5 \\ \hline S = \quad 19 = 0 \cdot 731 \text{ D.} \end{array} \qquad \begin{array}{l} N = 700 \\ A = 718 \cdot 5 \\ \hline S = \quad 18 \cdot 5 = 0 \cdot 712 \text{ D.} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} N = 703 \cdot 5 \\ A = 722 \cdot 5 \\ \hline S = \quad 19 = 0 \cdot 731 \text{ D.} \end{array} \qquad \begin{array}{l} N = 701 \\ A = 720 \\ \hline S = \quad 19 = 0 \cdot 731 \text{ D.} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} N = 703 \cdot 5 \\ A = 723 \\ \hline S = \quad 19 \cdot 5 = 0 \cdot 748 \text{ D.} \end{array} \qquad \begin{array}{l} N = 704 \\ A = 723 \\ \hline S = \quad 19 = 0 \cdot 731 \text{ D.} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} N = 703 \cdot 5 \\ A = 722 \cdot 5 \\ \hline S = \quad 19 = 0 \cdot 731 \text{ D.} \end{array} \qquad \begin{array}{l} N = 737 \\ A = 756 \\ \hline S = \quad 19 = 0 \cdot 731 \text{ D.} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} N = 742 \\ A = 761 \\ \hline S = \quad 19 = 0 \cdot 731 \text{ D.} \end{array}$$

Zur Controlle wurde schliesslich noch ein Mal der Ausschlag des Daniell bestimmt:

$$\begin{array}{r} N = 735 \\ A = 761 \\ \hline D = 26 \end{array}$$

und mit dem anfänglichen Werthe vollkommen übereinstimmend gefunden. Das Smee'sche Element war während dieser Versuchsreihe über eine Stunde geschlossen gewesen, ohne dass, wie man sieht, seine Kraft im Geringsten vom theoretischen Werthe (0·732 D.) abgewichen wäre. Dagegen ist der Einfluss des gelösten Sauerstoffes bei den ersten beiden Beobachtungen ganz in der Weise bemerkbar, wie es die chemische Theorie fordert; allein die Existenz einer galvanischen Polarisation wird durch nichts fühlbar.

Eine weitere Versuchsreihe, die mit demselben Elemente angestellt wurde, ergab vollkommen identische Resultate; es wurde dasselbe erst durch 5 Minuten geschlossen und dann während der darauffolgenden $1^1/_2$ Stunden die folgenden fünf Bestimmungen gemacht:

$$S = 0{\cdot}731 \qquad S = 0{\cdot}731$$
$$S = 0{\cdot}731 \qquad S = 0{\cdot}731$$
$$S = 0{\cdot}731$$

Hat man also das Zink und Platin in getrennten Gefässen, so dass das gelöste Zinkvitriol nicht so bald zum Platin gelangen kann, so bleibt die elektromotorische Kraft vollkommen constant, auch wenn das Element durch $1^1/_2$ Stunden geschlossen bleibt.

Befindet sich, wie dies gewöhnlich der Fall ist, das Zink und Platin in demselben Gefäss, so genügt natürlich schon ein momentaner Schluss, um durch die reichliche Wasserstoffentwicklung das Wasser am Platin sauerstofffrei zu machen; allein die elektromotorische Kraft bleibt nicht lange auf dem theoretischen Werthe, sondern sinkt, sobald die Zinkvitriollösung merklich an der Elektrolyse participirt. Die folgenden Zahlen geben hierfür ein Beispiel. Es wurden an einem solchen Elemente successive die Kräfte beobachtet:

S = 0·74 S = 0·74
S = 0·73 S = 0·72
S = 0·73

Dabei war das Element durch eine halbe Stunde geschlossen. Nach einer weiteren halben Stunde sank die Kraft auf 0·70 und später auf 0·60 ab.

Die vorstehenden Resultate schliessen sich enge an die Consequenzen der chemischen Theorie an, sie widersprechen dagegen vollständig den Folgerungen der Contacttheorie. Nicht nur, dass die bei reichlicher Wasserstoffentwicklung beobachtete elektromotorische Kraft vollkommen mit der theoretischen, ohne Rücksicht auf eine etwaige Polarisation berechneten übereinstimmt, es zeigt sich auch, dass diese Kraft vom Widerstande des Elementes, also von der Stromstärke unabhängig ist. Bei den zuerst mitgetheilten Versuchen waren die getrennten Gefässe für Zink und Platin durch ein in eine Capillare ausgezogenes Glasröhrchen verbunden, der Widerstand des Elementes somit ausserordentlich viel grösser als im zweiten Falle; nichtsdestoweniger ergaben sich dieselben Werthe. Der Contacttheorie zu Folge müsste aber die Polarisatiou sich namentlich mit der Stromstärke ändern.

Mit den vorstehenden Versuchen stimmen auch die wenigen verlässlichen Zahlen anderer Beobachter sehr gut überein. So fand z. B. Crova [1] die elektromotorische Kraft eines im Vacuo untersuchten Smee'schen Elementes anfänglich gleich 0·800 D. und später auf dem Werthe 0·735 D. ganz constant. Man sieht, dass Spuren des absorbirten Sauerstoffes auch im Vacuo noch zurückbleiben. Gleicherweise fand Naccari [2] die Kraft eines Smee'schen Element, wenn dasselbe noch nicht geschlossen war, gleich 1·25 D., nach kurzem Schluss aber schon = 0·742 D.

Es ist auffallend, dass die Beziehungen dieser Zahlen zu den Folgerungen der beiden Theorien und zu der sogenannten Polarisation in Elementen nicht längst bemerkt wurden; es mag wohl der Umstand mit dazu beigetragen haben, dass die Kräfte solcher inconstanter Elemente meist nach einer Compensationsmethode

[1] Pogg. Ann. CLIII.
[2] Cimento (2) IX.

auf galvanometrischem Wege gemessen wurden. Es lässt sich leicht übersehen, dass man auf diesem Wege zu ganz falschen Vorstellungen gelangen musste; denn da das compensirende Element, das stets stärker sein muss als das zumessende Smee'sche, am Platin des letzteren Sauerstoff entwickelt, so ist klar, dass auf diese Weise die Kraft des Smee viel zu gross gefunden werden wird. Ich habe zur Controle solche Messungen nach der Poggendorff'schen Compensationsmethode mit einem Siemens'schen Universalgalvanometer ausgeführt und folgende Resultate erhalten:

Das compensirende Element war ein Bunsen, das zu bestimmende ein Smee, dessen Zink und Platin sich in getrennten Gefässen befanden. Das Vergleichselement war ein Daniell. Blieb die Verbindung der Elemente Smee und Bunsen mit dem Galvanometer beständig geschlossen, so war S = 1·12 D. und vollkommen constant. Das bedeutet nichts Anderes, als jenen Werth des Smee, der dem Gleichgewichtszustande zwischen Verbrauch von Sauerstoff (am Platin) durch den Strom des Smee, und Erzeugung von Sauerstoff durch den Strom des Bunsen ebendaselbst entspricht.

Lässt man aber das Smee'sche Element in sich selbst geschlossen und stellt man die Verbindung desselben mit den übrigen Theilen nur momentan zur Messung her, so sinkt der beobachtete Werth sofort auf 0·73 D. und bleibt constant, wie lange man auch das Element für sich geschlossen lassen mag.

Wir wollen nun noch die Vorgänge in einem Volta'schen Elemente untersuchen, d. i. in einem Smee'schen, dessen Platin durch reines Kupfer ersetzt ist. Nach der chemischen Theorie wird ein solches Element sich nicht von einem Smee'schen unterscheiden, nach der Contacttheorie dagegen wesentlich, und zwar schon aus dem Grunde weil die Polarisation des Kupfers durch Wasserstoff eine andere sein soll, als die des Platins.

Das Experiment entscheidet auch hier wieder zu Gunsten der chemischen Theorie, indem sich die elektromotorische Kraft eines Volta'schen Elementes genau so gross ergibt, als die eines Smee'schen. Die Versuchsanordnung war im Folgenden genau dieselbe wie im Vorangehenden, das Zink und Kupfer befanden sich wieder in getrennten Gefässen. In einem frisch gefüllten

Elemente wurden successive die folgenden Werthe für die elektromotorische Kraft, das Daniell als Einheit gesetzt, erhalten:

0·827	0·731
0·748	0·731
0·731	0·731
0·731	0·731

Während der Dauer dieser Versuchsreihe war das Element durch 1½ Stunden geschlossen und, wie man sieht, nicht vollkommen constant. Der höhere Werth der ersten Beobachtung hat seinen Grund wieder in der Anwesenheit von freiem Sauerstoff genau wie beim Smee'schen Elemente. Es kann vorkommen, wenn die entwickelte Wasserstoffmenge nicht hinreicht, den gelösten Sauerstoff zu beseitigen, dass letzterer das Kupfer direct oxydirt; dadurch entwickelt sich natürlich ein Strom in entgegengesetzter Richtung, wie der durch die Oxydation des Zinkes hervorgerufene und die Kraft des Elementes erscheint zu klein. Man erkennt das Vorhandensein dieser Wirkung nicht nur sofort am Elektrometer, sondern auch an der Schwärzung des vorher blanken Kupfers. Sollen also unsere Betrachtungen auch auf das Volta'sche Element anwendbar sein, so muss dafür gesorgt sein, dass das Kupfer nicht selbst chemische Veränderungen erleidet, also vollkommen blank bleibt.

Ist der Widerstand des Elementes nicht gar zu gross, also die entwickelte Wasserstoffmenge nicht gar zu gering, so kann man das Kupfer bei Stunden langem Gebrauche ganz intact erhalten. Es ist selbstverständlich, dass die mitgetheilten Versuche sich nur auf diesen Fall erstrecken.

Zum Beweise, dass auch hier die Stromstärke keinen Einfluss auf die elektromotorische Kraft hat, wie es die Contacttheorie fordert, führe ich noch die folgenden Versuche an, bei denen sich das Kupferblech und das Zink in demselben Gefässe befanden. Es wurden gleich vom Anfang an die Werthe erhalten:

0·731	0·731
0·731	0·731
0·731	

Das Element war nahezu $^1/_2$ Stunde geschlossen, im weiteren Verlauf sank allmälig die Kraft auf 0·6 D. in Folge der Zersetzung der Zinkvitriollösung.

Diese Versuche — ich halte es nicht für nöthig, deren mehrere anzuführen, da sie alle vollkommen identisch ausfielen — zeigen also, dass zwischen einem Smee'schen und einem Volta'schen Elemente kein Unterschied besteht, dass beide constante und unpolarisirbare Elemente sind. Dasselbe Resultat ergibt sich, wenn wir das Platin des Smee'schen Elementes etwa durch Kohle ersetzen; dass Beetz[1] für diesen Fall den Werth 1·31 D. erhielt, kann seinen Grund nur darin haben, dass derselbe nach der Compensationsmethode gewonnen wurde, einer Methode, die nach dem oben Auseinandergesetzten sich hier nicht anwenden lässt, weil sie zu grosse, und zwar in unbestimmtem Masse zu grosse Werthe liefert. Dasselbe gilt von dem Werthe für das Smee'sche Element, den Beetz (l. c.) zu 1·61 D. angibt. Diese Zahl beweist nur, wie viel Sauerstoff durch das compensirende Element am Platin des Smee ausgeschieden wurde. Hätte diese Menge hingereicht, den ganzen vom Smee'schen Elemente gelieferten Wasserstoff zu oxydiren, so würde man auf diese Weise sogar den Werth 2·15 D. erhalten haben. Es hat also dieser Werth gar keine fixe Bedeutung.

Es ist nicht möglich, hier auf alle Einzelheiten der sehr umfangreichen Literatur einzugehen; die vielen Irrthümer, theils in Anschauungen, theils in Zahlen, ergeben und lösen sich von selbst, sobald man den Boden der Contacttheorie verlässt. Nur auf Einiges möchte ich noch aufmerksam machen; es gibt z. B. Gerland[2] die elektromotorischen Kräfte des Smee'schen Elementes sehr verschieden an, je nachdem das Platin durch Cu, Ag oder Au ersetzt ist, allein bei einer genauen Prüfung der Sache überzeugt man sich leicht, dass diese Differenzen verschwinden, sobald man mit sauerstofffreien Flüssigkeiten arbeitet. Dasselbe gilt von den Kräften der Combinationen: Cu | H_2O | Ag: Cu | H_2O | Au; Cu | H_2O | Pt, welche Gerland gleichfalls verschieden angibt; in Wasser, welches keinen Sauerstoff absorbirt enthält, sind diese Kräfte sämmtlich gleich Null.

[1] Wied. Ann. V.

[2] Pogg. Ann. CXXXVII.

Man hat, wie mir scheint, auch die Rolle, die depolarisirende Substanzen im Smee'schen Elemente spielen, bisher nicht ganz richtig aufgefasst. Wenn das Platin von irgend einem Superoxyd, z. B. Braunstein, umgeben ist, so hat man die Ursache der verstärkenden Wirkung desselben darin gesucht, dass der Wasserstoff verhindert wird, sich am Platin abzuscheiden und dasselbe zu polarisiren.[1] In Wahrheit wächst aber die elektromotorische Kraft desshalb, weil der Wasserstoff wieder zu Wasser oxydirt wird, daher von der aus der Oxydation des Zinkes stammenden Wärmemenge (äquivalent 2·15 D.) nichts zur Wasserzersetzung verbraucht wird.

Es ist auch durchaus nicht gleichgiltig — wie es die Contacttheorie wohl annehmen muss — auf welche Weise der Wasserstoff gehindert wird, das Platin zu polarisiren. Bedecken wir letzteres z. B. mit Kupferoxyd, so dass der Wasserstoff bei seiner Rückbildung Kupfer reduciren muss, so wird nur ein Theil der Verbrennungswärme des Wasserstoffes wiedergewonnen und die elektromotorische Kraft liegt zwischen 0·732 und 2·15 D. Wird der Wasserstoff durch in der Flüssigkeit freien Sauerstoff oxydirt, so wird die ganze Verbrennungswärme desselben gewonnen und die Kraft ist = 2·15 D. Stammt endlich der oxydirende Sauerstoff aus einer Verbindung, aus der er sich unter Wärmeentwicklung loslöst — und dies ist eben bei den Superoxyden der Fall — so wird noch mehr Wärme gewonnen, als die Wasserzersetzung erfordert, und die elektromotorische Kraft des Elementes steigt über 2·15 D. Das ist in der That der wahre Grund der ausserordentlichen Wirkung von Superoxyden in der galvanischen Kette.

Fassen wir die Resultate der vorliegenden Untersuchung kurz zusammen, so erhalten wir Folgendes:

Eine sogenannte galvanische Polarisation in Elementen gibt es nicht, jedes Element ist unpolarisirbar. Die schon von W. Thomson[2] auf Grund der chemischen Vorgänge im Elemente vermuthete Beziehung, dass die Natur des negativen Poles gleichgiltig sei, bestätigt sich vollkommen, so lange natürlich derselbe nicht selbst chemisch verändert wird. Ein Smee'sches Element

---

[1] Beetz, Pogg. Ann. CL.

[2] Phil. Mag. (4) II.

nach dem Schema Zn | H_2SO_4 aq. | H_2SO_4 aq. | Pt. zusammengestellt und wirkend, ist absolut constant.

Fragen wir schliesslich, woher es kommt, dass ein Daniell'sches Element, den Einfluss des freien Sauerstoffes nicht in gleichem Maasse zeigt, wie ein Smee'sches, so ist die Antwort darauf die: 1. eine concentrirte Kupfervitriollösung absorbirt beträchtlich weniger Sauerstoff als angesäuertes Wasser; 2. der aus der Wasserzersetzung stammende Wasserstoff findet reichlich $CuSO_4$ zur Reduction des Kupfers vor, es wird also nur der weitaus kleinste Theil desselben von freiem Sauerstoff oxydirt werden, und 3. ist es eine bekannte Thatsache, dass ein noch so sorgfältig zusammengestelltes Daniell'sches Element, wenn es lange offen gestanden, eine etwas grössere elektromotorische Kraft besitzt, als wenn es geschlossen war, ein Beweis, dass der Unterschied zwischen einem Daniell'schen und einem Smee'schen Elemente einzig und allein ein quantitativer, nicht aber ein qualitativer ist.

XXVII. SITZUNG VOM 18. DECEMBER 1879.

Das w. M. Herr Prof. E. Hering übersendet eine fernere Abhandlung unter dem Titel: „Beiträge zur allgemeinen Nerven- und Muskelphysiologie" aus dem physiologischen Institute der Universität in Prag, und zwar: IV. Mittheilung. „Über die durch chemische Veränderung der Muskelsubstanz bewirkten Veränderungen der polaren Erregung durch den elektrischen Strom", von Herrn Dr. Wilhelm Biedermann.

Das c. M. Herr Prof. Dr. Constantin Freiherr v. Ettingshausen, derzeit in London, übersendet eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: „Vorläufige Mittheilungen über phyto-phylogenetische Untersuchungen."

Das c. M. Herr Prof. E. Ludwig übersendet zwei Abhandlungen:

1. „Über die Einwirkung von Phosphoniumjodid auf Schwefelkohlenstoff", von Dr. Hans Jahn.
2. „Über die Synthese des Biguanids", von Dr. Robert Herth.

Das c. M. Mitglied Herr Regierungsrath Prof. Dr. Th. Ritter v. Oppolzer übermittelt ein Exemplar des II. Bandes seines Lehrbuches zur Bahnbestimmung der Kometen und Planeten.

Der Obmann der prähistorischen Commission der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften Herr Hofr. v. Hochstetter berichtet über die Ergebnisse der von der Commission im vergangenen Jahre veranlassten Forschungen und Ausgrabungen.

Das w. M. Herr Dir. Dr. Fr. Steindachner überreicht eine Abhandlung: „Über eine peruanische *Ungalia*-Art (Ung. Taczanowskyi)".

Herr Prof. M. Neumayr überreicht eine Abhandlung des Herrn Friedrich Teller, betitelt: „Geologische Beobachtungen auf der Insel Chios."

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Académie de Médecine: Bulletin. 43e année. 2e série, Tome VIII. Nrs. 48 & 49. Paris, 1879; 8°.

Akademie der Wissenschaften, königl. Schwedische: Öfversigt af Förhandlingar. 36te Jahrgang, Nrs. 1—6. Stockholm, 1879; 8°.

Apotheker-Verein, allgem. österr.: Zeitschrift nebst Anzeigenblatt. XVII. Jahrgang. Nr. 35. Wien, 1879; 4°.

Astronomische Nachrichten. Band 96; 8 und 9. Nr. 2288—9. Kiel, 1879; 4°.

Breslau, Universität: Akademische Schriften pro 1878—79; 4° und 8°.

Bureau de la Recherche géologique de la Suede: Ser. Aa: Beskrifning till Kartbladet Brefven af Edvard Erdmann. Nr. 63. Stockholm, 1878; 8°. — Beskrifning till Kartbladet Gottenvik af A. G. Nathorst. Nr. 64. Stockholm, 1878; 8°. — Beskrifning till Kartbladen Landsort och Källskären af A. G. Nathorst. Nr. 65 und 66. Stockholm, 1878; 8°. — Beskrifning till Kartbladet Herrevadskloster af Axel Lindstorm. Nr. 67. Stockholm, 1878; 8°. — Halle — och Hunnebergs Trapp af E. Svedmark. Stockholm, 1878; 8°. — Ser. C: Afhandlingar och uppsatser. On the cause of the glacial phenomena in the north eastern portion of North America by Otto Torell, Nr. 26. Stockholm, 1878; 8°. — De paleozoiska Bildningarna vid Humlenäs i Småland af G. Linnarsson. Nr. 28. Stockholm, 1878; 8°. — Malmfyndigheter inom Norrbottens Län. Stockkolm, 1877; 4°. — Om Floran Skånes kolförande Bildningar af A. G. Nathorst. I. Floran vid Bjuf. 1. H. Stockholm, 1878; 4°.

Central-Commission, k. k. statistische: Statistisches Jahrbuch für das Jahr 1877. XI. Heft. Wien, 1879; 8°. — Ausweise über den auswärtigen Handel der österreich.-ungar. Monarchie im Sonnenjahre 1878. XXXIX. Jahrg. III. Abth. Wien, 1879; 4°. — Nachrichten über Industrie, Handel und Verkehr. XVII. Band. 1. und 2. Heft. Wien, 1879; 8°.

Central-Station, k. bayer. meteorologische: Übersicht über die Witterungsverhältnisse im Königreiche Bayern während des Juni, August, September und October, 1879. Fol.

Chemiker-Zeitung: Central-Organ. Jahrgang III. Nr. 50. Cöthen, 1879; 4°.

Gängl von Ehrenwerth, Josef: Abhandlungen über den Thomas-Gilchrist'schen Process des Verbessemerens phosphorhaltiger Roheisensorten. Leoben, 1879; 8°.

Gesellschaft, Deutsche chemische, zu Berlin: Berichte. XII. Jahrgang, Nr. 18. Berlin, 1879; 8°.

— österr., für Meteorologie: Zeitschrift. XIV. Band. November- und December-Heft. Wien, 1879; 4°.

Gewerbe-Verein. n.-ö.: Wochenschrift. XL. Jahrgang. Nr. 46, 49 und 50. Wien, 1879; 4°.

Ingenieur- & Architekten-Verein, nied.-österr.: Wochenschrift. IV. Jahrgang, Nr. 49 und 50. Wien, 1879; 4°.

Journal für praktische Chemie, von H. Kolbe. N. F. Bd. XX. 9. u. 10. Heft. Leipzig, 1879; 8°.

Kirkmann, Thomas, P. M. A., F. R. S.: The solution of the problem of the autopolar P-Edra, with full constructions up to P = 10. Liverpool, 1879; 8°. The enumeration and construction of the 9 — acral 9 — Edra, and on the construction of Polyedra. Liverpool, 1878; 8°.

Lords Commissioners of the Admiralty: The nautical Almanac and astronomical Ephemerid for the year 1883. London, 1879; 8°.

Moniteur scientifique du D^teur^ Quesneville: Journal mensuel. 23e année, 3e série. Tome IX, 456e Livraison. Decembre 1879. Paris; 4°.

Nature. Vol. 21. No. 528. London, 1879; 4°.

Observatory, the: A monthly Review of Astronomy. Nos. 31 und 32. London, 1879; 8°.

Oppolzer, Theodor von: Lehrbuch zur Bahnbestimmung der Kometen und Planeten. II. Band. Leipzig, 1880; 4°.

Osservatorio del R. Collegio Carlo Alberto in Moncalieri: Bullettino meteorologico. Vol. XIV, Nr. 7. Torino, 1879; 4°.

Repertorium für Experimentalphysik, für physik. Technik etc. Von Dr. Ph. Carl. XV. Band, 12. Heft. München, 1879; 8°.

„Revue politique et littéraire“ et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger“. IX. année, 2e série. Nr. 24. Paris, 1879; 4°.

Società di scienze naturali ed economiche di Palermo. Giornale. Anno 1879. Vol. XIV. Palermo; gr. 4°.

Société des Ingénieurs civils: Séances du 4 et 18 Juillet, du 1er Août, du 3 et 17 Octobre, du 7 et 21 Novembre 1879. Paris, 1879; 8°.

— géologique de France: Bulletin. 3e série. Tom. IV. Paris, 1875 bis 1876; 8°. Tome V. Paris, 1876—77; 8°.

Society the royal astronomical: Monthly notices. Vol. XL. Nr. 1. November 1879. London; 8°.

— the royal geographical: Proceedings and monthly Record of Geographie. Vol. I. Nr. 12. December 1879. London; 8°.

— the philosophical of Adelaide, South Australia: Transactions and Proceedings and Report for 1877—1878. Adelaide, 1878; 8°.

Triangulation von Java in Niederländisch-Ost-Indien. II. Abtheilung: Die Basismessung bei Simplak von Dr. J. A. C. Oudemans, E. Metzger und C. Woldringh. Im Haag, 1878; Fol.

Wiener medicinische Wochenschrift. XXIX. Jahrgang. Nr. 50. Wien, 1879; 4°.

Synthese des „Biguanids".

Von **Dr. Robert Herth.**

Die Versuche, eine Methode zur Darstellung eines „Biguanids" zu finden, sind nicht neu, ohne aber bis jetzt zu einem brauchbaren Resultate geführt zu haben; insbesondere hat der Versuch, einen solchen Körper in der Weise darzustellen, wie dessen Analogon, das Biuret aus dem Harnstoff gewonnen wird, den Erwartungen nicht entsprochen.

Ich habe, nun vor mehr denn Jahresfrist gelegentlich anderweitiger Studien und zwar bei Behandlung von Sulfoharnstoff mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferhydroxyd, das noch eine Spur von Kupfersulfat enthielt, als sehr spärliches Nebenproduct einen Körper erhalten, der sofort mein Interesse in Anspruch nahm, dessen eigenthümliche Bildungsweise und Reindarstellung zunächst den Gegenstand meiner Bemühungen bildete, und dessen Kenntniss mich schliesslich zur vortheilhaften Gewinnung eines höchst einfachen Biguanidderivates führte, aus dem dessen Salze mit Leichtigkeit und in grosser Reinheit erhalten werden.

Diese Arbeit setzte sich im Wesentlichen aus einer Anzahl von Versuchen über die Einwirkung ammoniakalischer Kupferlösungen auf Sulfoharnstoff, respective Dicyandiamid, zusammen, und ich führe dieselben in ihrem Zusammenhang und mit den nöthigen Einzelheiten hier an, dass in jedem Falle mit Zuverlässigkeit danach verfahren werden kann. Was zunächst die

Einwirkung einer ammoniakalischen Lösung von Kupferoxyd auf Sulfoharnstoff

betrifft, so wird, wenn dieselbe überm Wasserbad unter zeitweiligem Ersatz des Ammoniaks vor sich geht, eine vollständige Entschwefelung erzielt und schliesslich das Endproduct erhalten, das auch bei Einwirkung einiger anderer Metalloxyde auf Sulfoharnstoff entsteht: das Dicyandiamid, schon an seiner eigenthümlichen Silberreaction so leicht kenntlich.

Dieses Verfahren bot gerade für meine Zwecke den Vortheil, auf rasche Weise und ohne Verlust ein absolut von Sulfoharnstoff freies Dicyandiamid, respective eine gesättigte Lösung desselben zu erhalten, worauf es mir um so mehr ankommen musste, als ich, wie im Weiteren angegeben wird, auf ein Umkrystallisiren der Endproducte verzichtete, also von vornherein auf vollkommene Reinheit der benützten Materialien angewiesen war.

Bei diesem Verfahren nun, Sulfoharnstoff zu entschwefeln, waren, wenn das Erhitzen unter zeitweiligem Zusatz von Ammoniak lange genug fortgesetzt wurde, unter der Masse des rückständigen Kupferoxyds und Schwefelkupfers kleine, schön karminrothe Nädelchen zu bemerken, freilich in sehr geringer Menge, so dass deren Untersuchung nicht ohne Schwierigkeit war.

Da dieselben in verdünnten Säuren nicht leicht löslich sind, so wurden sie anfänglich durch Abschwemmen und Behandlung mit verdünnter Salzsäure so weit isolirt, dass ihre nähere Untersuchung möglich, und zu erkennen war, dass die organische Grundlage der Verbindung ein stark alkalischer Körper ist, der mit Begierde Kohlensäure anzieht und dessen Lösung, durch eine Säure neutralisirt, mit Kupfersulfatlösung und Natronlauge versetzt, zarte, rothe Krystallblättchen ausscheidet, die sich beim Kochen zu einer violetten Flüssigkeit lösen, während salpetersaures Silber (bei Neutralisiren mit Salpetersäure) keine Ausscheidung bewirkt. Es zeigte sich ausserdem, dass der Körper Kupfer und Schwefelsäure enthielt.

Es war nun kein Zweifel mehr, dass die eigenthümlichen Krystalle ihre Entstehung dem geringen Schwefelsäuregehalt des nicht vollständig reinen Kupferoxydes verdankten, dass sie durch Einwirkung von Kupfersulfat, und zwar, wie Versuche lehrten, nur in stark ammoniakalischer Lösung und bei höherer Temperatur auf Dicyandiamid entstehen.

Die Ersetzung des Kupferoxydes durch Kupfersulfat gab allerdings beim Erhitzen im offenen Gefässe überm Wasserbad auch keine bessere Ausbeute, wohl aber, wenn die Einwirkung im geschlossenen Rohr bei 105—110° C. vor sich ging.

Der Weg zur Reindarstellung war hiemit vorgezeichnet, und ich gehe gleich zur Beschreibung des Verfahrens über, das ich nach mehrfachen Versuchen als das Vortheilhafteste erkannte.

Einwirkung ammoniakalischer Lösung von Kupfersulfat auf Dicyandiamid.

Das Dicyandiamid, so viel ich davon zur quantitativen Feststellung der Ausbeute benöthigte, war nach der gewöhnlichen Methode mittelst Quecksilberoxyd dargestellt und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt; in den Fällen aber, wo es mir nur auf möglichst rasche und vortheilhafte Gewinnung einer grösseren Menge der rothen Krystalle ankam, habe ich den letzten Rest des hartnäckig anhaftenden Sulfoharnstoffes aus den Krystallen durch Erwärmen mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupfersulfat entfernt, und auch die Mutterlauge geradezu in der Weise behandelte, und so in wenig umständlicher Art volle Sicherheit in Bezug auf reines Material erhalten. Solches Dicyandiamid[1] wird in einer vorher mit Kupfersulfat gesättigten Ammoniakflüssigkeit von etwa 19 Percent Gehalt ebenfalls bis zur Sättigung gelöst, nach einigem Stehen eventuell nochmals filtrirt, zur Sicherung des dabei etwa verminderten Ammoniakgehaltes noch etwas Gas eingeleitet und die auch nach mehrstündigem Stehen vollkommen klare Flüssigkeit ins Rohr gebracht. Es ist von Wichtigkeit, dass letzteres möglichst vollständig gefüllt werde.[2]

Das so vorbereitete, geschlossene Rohr wird nun continuirlich 12 Stunden lang einer Temperatur von einigen Graden über 100 (am besten 105—110° C.) ausgesetzt und langsam erkalten lassen. Bei Einhaltung dieser Bedingungen geht die Bildung der Krystalle sicher und anstandslos vor sich.

Dieselben sind in kaltem Wasser unlöslich, können also ohne Verlust gewaschen und so leicht in reinem Zustand erhalten werden. Ich habe sie sodann über Schwefelsäure im Vacuum auf constantes Gewicht gebracht.

Die Mutterlauge, die noch einen beträchtlichen Theil des Dicyandiamids enthält, wird eingeengt, mit Ammoniak nahezu

---

[1] Demselben haftet Kupferoxydammoniak an, dessen Entfernung umständlich, dessen Gegenwart aber natürlich die quantitativen Bestimmungen vereitelt hätte.

[2] Ein höherer Ammoniakgehalt bewirkt bloss eine etwas geringere Ausbeute wegen grösserer Löslichkeit der Krystalle in der ammoniakreicheren Lösung; ein geringerer Ammoniakgehalt dagegen schliesst die Gefahr in sich, dass sich mit den Krystallen etwas basische Kupferverbindungen ausscheiden.

gesättigt, im Falle man nicht sicher ist, dass die Flüssigkeit mit Dicyandiamid gesättigt ist, auch von letzterem noch etwas beigefügt, und die klare Flüssigkeit wie oben behandelt.

Die Mutterlaugen von solchen zweiten Darstellungen habe ich, meist vereinigt wiederum in der beschriebenen Weise verarbeitet, dabei jedoch gerade in den zwei auf annähernde Bestimmung der Ausbeute gerichteten Versuchen, wie ich glaube in Folge äusserer Zufälligkeiten kein Resultat mehr erhalten. In anderen Fällen, wo ich mit etwas grösseren Mengen manipulirte, auf eine Mengenbestimmung jedoch nicht ausging, ist mir jenes gelungen, so dass die hier angeführten Zahlen das Minimum der Ausbeute ausdrücken dürften.

Aus 2·5 Grm. Dicyandiamid erhalten an rothen Krystallen 0·85 Grm.
„ 3·5 „ „ „ „ „ „ 1·28 „

Aus 6 Grm. also 2·13 Grm.
Die Mutterlauge beider Portionen vereint, lieferte noch 1·89 „
Aus den 6 Grm. Dicyandiamid wurde also erhalten = 4·02 „
gleich 67% vom Gewicht des verwendeten Dicyandiamids.

Dies ist ohne Zweifel das Minimum der Ausbeute; ich habe bei andern Darstellungen meiner Schätzung nach sicher mehr erhalten, ganz abgesehen davon, dass in den angeführten Fällen eine fortgesetzte Verarbeitung der Mutterlaugen nicht stattfand und auch beim Einengen dieser letzteren in nicht ganz unerheblicher Menge sich ausscheidenden Krystalle bei der approximativen Bestimmung der Ausbeute keine Rücksicht genommen wurde. Im Falle aber, wo es sich um Darstellung der Base, respective von Salzen derselben handelte, liess sich dieser Rest natürlich leicht verwerthen.

Die Krystalle verändern sich an der Luft und im Vacuum über Schwefelsäure nicht.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

I. 2·6322 Grm. Krystalle im Trockenkasten mehrere Tage lang täglich mehrere Stunden auf 105° C. erwärmt bis constantes Gewicht eingetreten war, verloren 0·3416 Grm. Wasser.

II. 2·3652 Grm. Krystalle ebenso behandelt, verlor. 0·3130 Grm. Wasser.

III. 2·6025 Grm. getrocknete Substanz gaben 0·4523 Grm. Kupferoxyd.

IV. 2·0586 Grm. getrocknete Substanz gaben 0·5793 Grm. Kupferoxyd.

V. 2·6025 Grm. getrocknete Substanz gaben 1·6645 Grm. Baryumsulfat.

VI. 2·0586 Grm. getrocknete Substanz gaben 1·3106 Grm. Baryumsulfat.

VII. 0·2144 Grm. getrocknete Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegtem metallischen Kupfer verbrannt, gaben 0·1071 Grm. Kohlensäure und 0·0787 Grm. Wasser.

VIII. 0·3088 Grm. getrocknete Substanz ebenso verbrannt gaben 0·1549 Grm. Kohlensäure und 0·1093 Grm. Wasser.

IX. 0·2345 Grm. getrocknete Substanz ebenso gaben 0·1174 Grm. Kohlensäure und 0·0861 Grm. Wasser.

X. 0·0705 Grm. getrocknete Substanz nach einem modificirten Dumas'schen Verfahren[1] verbrannt gaben 24·5 CC. Stickstoff bei 21·2° C. und 744 Mm. Quecksilberdruck.

XI. 0·1532 Grm. getrocknete Substanz ebenso verbrannt, gaben 53 CC. Stickstoff bei 20·3° C. und 746 Mm. Quecksilberdruck.

Die Deutung der analytischen Resultate wurde schon durch die Art der Entstehung des Körpers, sowie sein eigenthümliches Verhalten insbesondere auch zu Reagentien, wie oben angegeben, erleichtert. Es war schon a priori die Vermuthung auf eine dem Bicyanbiamidin oder dem Guanidin nahestehende Verbindung gelenkt. Die für Cu und SO_4 gefundenen Zahlen entsprechen sehr annäherungsweise der Zusammensetzung $CuSO_4$ (1:1·5).

Es war die Möglichkeit vorhanden, durch Abzug ihrer Summen vom Ganzen und Berechnung der übrigen Bestandtheile auf Procente schon auf die empirische Formel der reinen Base zu kommen. In der That ergab dann die Division der erhaltenen Zahlen durch

[1] Die Verbrennungen wurden mit den im Laboratorium des Herrn Professor Ludwig eingeführten Modificationen ausgeführt. Vor die vorderste Kupferschichte kommt noch etwas Kupferoxyd, um der Misère des Zinkgehaltes im käuflichen Kupfer und damit der Bildung von Wasserstoff und Kohlenoxyd vorzubeugen. Der zum Auffangen des Gases benützte Apparat ist ebenfalls ein eigenthümlicher, von Herrn Professor Ludwig angegebener, mit dem sich ungemein bequem arbeiten lässt.

die entsprechenden Atomgewichte die Formel $C_2N_5H_7$, d. i. die Formel eines Körpers der zu dem Guanidin in demselben Verhältnisse stünde, wie das Biuret zum Harnstoff, und dessen Existenz zuerst von B. Rathke in einer kürzlich erschienenen interessanten Arbeit gründlich dargethan und über jeden Zweifel sichergestellt wurde, nachdem dieser Autor den genannten Körper in minimalen Mengen als Nebenproduct beim Digeriren eines Gemisches von Schwefelharnstoff und sulfocyansaurem Guanidin mit Phosphorchlorid oder mit Brom erhalten und durch ein mühsames Verfahren isolirt hatte.

Rathke ist der Meinung, dass dabei die Entstehung von Biguanid auf Vereinigung gleicher Moleküle Guanidin und Cyanamid beruhe. [1]

Die Berechnung der Formel der vorliegenden Substanz ergibt

$$C_4N_{10}H_{14}CuSO_4 + 3H_2O.$$

Die folgende Zusammenstellung zeigt den Grad der Übereinstimmung der bei den Analysen erhaltenen Zahlen mit den berechneten.

Berechnet für $C_4N_{10}H_{14}CuSO_4$	Gefunden I	II	III	Mittel
SO_4 .... 26·56	26·33	26·23	—	26·28
Cu .... 17·54	17·34	17·77	—	17·66
C ..... 13·28	13·62	13·67	13·65	13·65
H ..... 3·87	4·07	3·93	4·08	4·03
N ..... 38·74	38·67	38·77	—	38·72

Krystallwasser berechnet für $C_4N_{10}H_{14}CuSO_4+3H_2O$	Gefunden I	II	Mittel
13%	12·98	13·23	13·10

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellsch. XII, 776. Rathke isolirte im Wesentlichen das Biguanid als Sulfat der kupferhaltigen Base und stellte aus diesem zunächst das Sulfat, und aus letzterem durch Wechselzersetzung mit den entsprechenden Barytsalzen das Chlorhydrat und das Nitrat dar. Zur Darstellung der kupferhaltigen Base kochte er eines ihrer Salze mit Wasser und Natronlauge. Die mitgetheilten Analysen des Sulfats, des Platindoppelsalzes und der Kupferbase beweisen die Richtigkeit der gezogenen Schlüsse.

Es wäre dies das Sulfat eines Biguanidkupfers etwa von der Constitution

$$(C_2N_5H_6CuC_2N_5H_6).SO_4H_2.$$

Die für diese Formel berechneten Zahlen stimmen, wie obige Zusammenstellung zeigt, hinlänglich mit den gefundenen. Die Annahme fand zunächst ihre Unterstützung durch die Analyse des Sulfates.

Wird Biguanidkupfersulfat in einem möglichst geringen Überschuss verdünnter Schwefelsäure gelöst, einige Zeit stehen gelassen, eventuell im Vacuum über Schwefelsäure, so scheiden sich gut ausgebildete wasserhelle Rhomboëder aus.

Dieselben wurden abgepresst, umkrystallisirt und bei 100°C. getrocknet. 0·6730 Grm. Substanz lieferten 0·7934 Baryumsulfat.

Für $C_2N_5H_7 . SO_4H_2$ berechnet	Gefunden
SO_4 . . . . . 48·24%	48·44

Die Analyse anderer aus dem Biguanidinkupfersulfat in naheliegender Weise dargestellten Salze habe ich unterlassen, nachdem ich mittlerweile einen weit einfacheren Weg zur Darstellung sehr reiner Präparate kennen gelernt hatte und den exacten Beweis für die obige Annahme bezüglich der Natur des vorliegenden Körpers im Folgenden leicht zu erbringen hoffe.

Nach den gemachten Erfahrungen lag nämlich die Idee nahe, das Biguanid, respective das einfachste Derivat desselben, das Biguanidkupfer selbst darzustellen, indem man ihm die günstigsten Bedingungen seiner Bildung darbot; und diese sind eben: Einwirkung des Ammoniak unter höherem Druck und höherer Temperatur und die Gelegenheit zur Entstehung des Kupfersubstitutionsproductes. Der Versuch bestätigte die Voraussetzung und die Darstellung des Biguanidkupfers geschah in folgender Weise durch

Einwirkung ammoniakalischer Lösung von Kupferoxyd auf Dicyandiamid.

Auch hiebei wird Ammoniakflüssigkeit von mindestens 19% Gehalt mit sorgfältig gereinigtem Kupferoxydhydrat und sodann mit Dicyandiamid gesättigt. Auch hier werden zweckmässig die

letzten Schwefelspuren durch ammoniakalische Lösung von Kupferhydroxyd entfernt. Es genügt 8—10stündiges Erhitzen.

Aus der zunächst entstehenden, tief violetten Flüssigkeit scheidet sich bei langsamem Abkühlen das Biguanidkupfer in grossen flachen Prismen aus.

Nach Abgiessen der Flüssigkeit werden die Krystalle einige Male mit kaltem Wasser gewaschen, wobei anfangs ein nicht ganz unerheblicher Theil in Lösung übergeht durch Vermittelung des Ammoniaks, obwohl das Biguanidkupfer in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich ist. Dieser Theil scheidet sich aus dem Waschwasser bald wieder aus. Ich habe ihn bei Bestimmung der Ausbeute, da er ebenfalls ganz rein ist, mit berücksichtigt.

Die Mutterlaugen wurden wieder in derselben Weise verarbeitet wie beim Biguanidkupfersulfat, so lange als ihre Menge es rentabel erscheinen lässt. Ich habe so bei zwei Versuchen erhalten:

Aus 3 Grm. Dicyandiamid	1·93 Biguanidkupfer
„ 2 „ „	1·40 „
„ den vereinigten Mutterlaugen noch	1·18 „

Im Ganzen also aus 5 Grm. Dicyandiamid 4·51 Grm. Biguanidkupfer (gleich 90% vom Gewicht des verwendeten Dicyandiamid). Eine nochmalige Verarbeitung der Mutterlaugen wurde bei diesem Versuche durch Zerspringen des Rohres vereitelt, doch ist sie mir in anderen Fällen, wo ich die Mutterlaugen aus mehreren Darstellungen in etwas grösserer Menge angesammelt hatte, gelungen.

Ohne Zweifel liegt die Grenze für Ausnützung des Dicyandiamids nur in dem Verhältnisse der ursprünglich dazu bestimmten Menge zu dem in der letzten Mutterlauge enthaltenen Reste.

Jedenfalls zeigen diese approximativen Bestimmungen, dass die Ausbeute eine gute, und schon die ersten Darstellungen noch weit ergiebiger sind, als bei dem Biguanidkupfersulfat.

Da die Krystalle in heissem Wasser ziemlich löslich sind, so können sie aus diesem umkrystallisirt werden und fallen beim Erkalten in Form von feinen Nadeln aus, ganz wie das Biguanidkupfersulfat. Ein Umkrystallisiren ist aber unnöthig, da schon das einfache Waschen mit Wasser ein Präparat von grosser Reinheit liefert.

Die Krystalle wurden über Chlorcalcium auf constantes Gewicht gebracht und bei einer Temperatur von einigen Graden über 100 getrocknet. Die Analyse gab folgende Daten:

I. 1·385 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·1745 Grm. Wasser.

II. 0·2850 Grm. getrocknete Substanz gaben 0·1895 Grm. Kohlensäure, und 0·1203 Grm. Wasser.

III. 0·3280 Grm. „ „ 0·2190 Grm. Kohlensäure. und 0·1392 Grm. Wasser.

IV. Durch Zurückwägen des Schiffchens erhalten 0·0967 Grm. Kupferoxyd.

V. „ 0·0844 Grm. „

VI. 0·0977 Grm. getrocknete Substanz gaben 47 CC. Stickstoff bei 21° C. Temperatur und 748 Mm. Quecksilberdruck.

Das Verhältniss der gefundenen Zahlen mit den berechneten ist:

Berechnet für $C_2N_5H_6cu$		Gefunden		
		I	II	Mittel
C	18·22	18·1	18·23	18·17
N	53·15	—	—	53·86
H	4·56	4·7	4·72	4·71
Cu	24·00	23·65	23·54	23·6

Krystallwasser berechnet für $C_2N_5H_6cu + H_2O$	Gefunden
12·04%	12·6%

Aus diesem Biguanidkupfer wurden in einfacher Weise durch die betreffende Säure und Schwefelwasserstoff die verschiedenen Salze dargestellt und davon analysirt:

Das Chlorhydrat:

0·9137 Grm. Subst. bei 100° C. getrockn., gab. 1·5008 Grm. Chlorsilber.

Für $C_2N_5H_7 . 2HCl$ berechnet	Gefunden
Cl = 40·8%	40·63%

Das Sulfat (über Chlorcalcium bis zu constantem Gewicht aufbewahrt):

0·9097 Grm. Subst. gab. bei 100° C. getrockn. 0·0753 Grm. Wasser.

Krystallwasser berechnet für $C_2N_5H_7.SO_4H_2+H_2O$	Gefunden
$H_2O=8·3\%$	$8·27\%$

0·8338 Grm. getrocknete Substanz gaben 0·9792 Grm. Baryumsulfat.

Für $C_2N_5H_7.SO_4H_2$ berechnet	Gefunden
$SO_4=48·38\%$	$48·24\%$

Das Platindoppelsalz (über Chlorcalcium aufbewahrt): 0·4109 Grm. verloren bei 100° C.=0·0279 Grm. Wasser.

Berechnet für $C_2N_5H_7.2HCl+PtCl_4+2H_2O$:	Gefunden
$6·55\%$	$6·79\%$

0·3830 Grm. getrockn. Subst. gaben=0·1469 Grm. Platin.

Für $C_2N_5H_7.2HCl+PtCl_4$ berechnet	Gefunden
$Pt=38·44\%$	$38·37\%$

Wird das in heissem Wasser gelöste oder suspendirte Biguanidkupfer mit Schwefelwasserstoff zerlegt, so wird Schwefelwasserstoff aufgenommen. Diese Verbindung krystallisirt weit weniger leicht als die übrigen.

Hiemit glaube ich die mir gestellte Aufgabe erledigt, und den Nachweis erbracht zu haben:

1. Dass durch Einwirkung von ammoniakalischer Lösung von Kupferoxyd auf Dicyandiamid Biguanid gebildet wird.

2. Dass die angegebene Methode sowohl in Bezug auf die Ausbeute als auch in Betreff der Abwesenheit störender Nebenreactionen in der That die Bezeichnung einer glatten Methode beanspruchen kann.

Der Bildungsvorgang des Biguanids selbst aus dem Dicyandiamid durch ammoniakalische Lösung von Kupferoxyd liesse sich in einfachster Weise nach dem Schema auffassen:

$$C_2N_4H_4 + NH_3 = C_2N_5H_7$$

und so ein gutes Beispiel abgeben für die Entstehung einer complicirten Kohlenstoffverbindung aus relativ einfachen Factoren.

Ich habe diese Arbeit im Laboratorium des Herrn Professors Maly in Gratz begonnen, in dem des Herrn Professors Ludwig in Wien beendet.

Über die Einwirkung des Phosphoniumjodides auf Schwefelkohlenstoff.

Von Dr. **Hans Jahn.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. E. Ludwig.)

Berthelot (Liebig's Annalen, Bd. 100, pag. 122) hat vor einer Reihe von Jahren den Nachweis geführt, dass, wenn man Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoffdampf über dunkelroth glühendes Kupfer leitet, neben kleinen Mengen von Äthylen und Naphtalin Grubengas nach der Gleichung:

$$CS_2 + 2\,H_2S + 8\,C = uCH_4 + 4\,Cu_2S$$

entsteht, d. h., dass man unter geeigneten Bedingungen das Grubengasmolekül aus seinen Elementen aufzubauen vermag. Es schien nun angesichts der grossen Reactionsfähigkeit des durch Zersetzung von Phosphoniumjodid zu erhaltenden Wasserstoffes von Interesse, die Einwirkung desselben auf einfachere Kohlenstoffverbindungen zu studiren, und ich habe daher auf Veranlassung des Herrn Prof. E. Ludwig die Einwirkung des Phosphoniumjodides auf Schwefelkohlenstoff näher untersucht.

Digerirt man trockenes Phosphoniumjodid mit dem drei- bis vierfachen Volumen Schwefelkohlenstoff, den man durch Kochen mit Alkali, Waschen mit Wasser und Destilliren über geschmolzenem Chlorcalcium gereinigt hat, im zugeschmolzenen Rohre bei 120—140° C., so entsteht eine tiefroth gefärbte Lösung, und an den Wänden der Röhren setzt sich eine rothe, krystallinische Schicht ab. Die Röhren öffnen sich unter ungeheuer starkem Druck, es entweichen Ströme von Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff, die sich mit grosser Leichtigkeit schon durch ihren Geruch erkennen liessen.

Es handelte sich zunächst darum, über die Zusammensetzung der bei dieser Reaction entstehenden Gase zur klaren Einsicht zu kommen, namentlich zu untersuchen, ob die Gase kohlenstoffhaltig sind, oder nicht; und es hat sich auch in der That durch Versuche, die alsbald näher besprochen werden sollen, das unzweifelhafte Resultat feststellen lassen, dass ein oder mehrere kohlenstoffhaltige Gase bei dieser Reaction entstehen. Bei allen Versuchen, die die Gewinnung der Gase zur qualitativen Untersuchung auf Kohlenstoff zum Zweck hatten, wurde in folgender Weise vorgegangen. In dickwandige, leicht schmelzbare Röhren von nicht zu weitem Lumen, wurde trockenes Phosphoniumjodid und reiner Schwefelkohlenstoff in dem oben erwähnten Mengenverhältniss eingetragen, die Luft aus dem Rohre durch trockene Kohlensäure verdrängt, das Rohr durch einen mit einem Capillarrohr versehenen Pfropfen verschlossen und alsbald vor der Lampe zugeschmolzen. Nachdem die Röhren erhitzt waren, wurde über die Spitze ein knapp schliessender, mit capillarem Gasableitungsrohr versehener Kautschukschlauch gestülpt, die Spitze unter dem Schlauche abgebrochen und die entweichenden Gase in einem kleinen Quecksilbergasometer über verdünnter Kalilauge aufgefangen.

Mit diesem Gase wurde nun zunächst behufs Nachweis des Kohlenstoffes folgender Versuch ausgeführt. Das Gas wurde, nachdem es ein mit nicht vulcanisirten Kautschukschnitzeln gefülltes U-Rohr passirt hatte, durch Barytwasser und dann über Bleichromat geleitet, welches in einem kleinen Verbrennungsrohre zum Glühen erhitzt wurde. Beim Austritt aus dem Verbrennungsrohr musste das Gas noch eine mit Barytwasser gefüllte Waschflasche passiren. Das mit Kautschuk gefüllte Rohr hatte den Zweck, den Schwefelkohlenstoffdampf, der dem Gase möglicherweise beigemengt war, zurückzuhalten. (Vergl. C. Than, Über Kohlenoxysulfid, Liebig's Annalen, Supplement V, pag. 236.) Während das Barytwasser durch das Gas vor dem Contact mit dem glühenden Bleichromat nicht getrübt wurde, erschien nach einiger Zeit in der zweiten mit Barytwasser beschickten Waschflasche ein nicht unbedeutender Niederschlag von Bariumcarbonat.

Um nun den Kohlenstoff auch auf eudiometrischem Wege qualitativ nachweisen zu können, und das Gas eventuell einer

quantitativen Analyse zu unterziehen, handelte es sich vor allen Dingen darum, dasselbe möglichst zu reinigen und vor allen Dingen den Schwefelkohlenstoffdampf vollständig zu entfernen, da derselbe alle Resultate hätte illusorisch machen können. Dieser Zweck wurde in befriedigender Weise durch die Anwendung von Chromsäure erreicht. Prof. E. Ludwig (Liebig's Annalen, Bd. 162, pag. 47), der dieses Oxydationsmittel zuerst für gasanalytische Zwecke nutzbar gemacht hat, gibt an, dass Wasserstoff vollständig oxydirt wird, dass aber Grubengas, an das man ja bei der vorliegenden Reaction zunächst denken musste, nicht angegriffen wird. Obgleich es nun im hohen Grade wahrscheinlich war, dass Schwefelkohlenstoffdampf und Phosphorwasserstoff, die beiden Hauptverunreinigungen des zu untersuchenden Gases, sich vollständig durch Chromsäure würden entfernen lassen, so schien es doch geboten, sich durch einige Vorversuche davon zu überzeugen. Zu dem Ende sperrte man Wasserstoff in einem gewöhnlichen Absorptionsrohr über Quecksilber ab, liess alsdann mittelst einer Pipette ein Tröpfchen Schwefelkohlenstoff aufsteigen, und führte, nachdem es vollständig verdampft war, eine mit nicht zu concentrirter Chromsäurelösung getränkte Gypsperle ein. Schon an der Volumverminderung liess sich das Eintreten einer Oxydation ziemlich deutlich erkennen, ferner konnte man mit Sicherheit in dem oxydirten Gase Kohlensäure nachweisen, und auch das vollständige Verschwinden des Schwefelkohlenstoffgeruches liess keinen Zweifel darüber obwalten, dass die Chromsäure den Schwefelkohlenstoff vollständig zerstört hatte. Ganz analoge Versuche mit demselben Resultate wurden mit Wasserstoff und Phosphorwasserstoff — aus Phosphoniumjodid durch Einwirkung von verdünntem Alkali erhalten — angestellt.

Nachdem also diese Versuche erwiesen hatten, dass das Gas auf dem besagten Wege gereinigt werden konnte, wurde dasselbe, wie man es aus den Digestionsröhren gewonnen hatte, in ein mit Quecksilber gefülltes, weites Absorptionsrohr übergefüllt und der Einwirkung von Chromsäure unterworfen, bis das Constantbleiben des Volumens, sowie das Aussehen der Gypsperle darauf schliessen liessen, dass die Oxydation ihr Ende erreicht hatte. Man führte alsdann eine Kaliperle ein und füllte, nachdem sich

das Volumen nicht mehr änderte, das Gas zur grösseren Sicherheit in ein graduirtes und calibrirtes Absorptionsrohr über. Nachdem man dann eine frische Kaliperle eingeführt hatte, wurde das Volumen mit Hilfe des Kathetometers, unter gleichzeitiger Ablesung des Barometer- und Thermometerstandes gemessen. Von den drei Versuchen dieser Art, die angestellt wurden, will ich nur den folgenden anführen.

Gas im Absorptionsrohr.

	Volum, reducirt auf 0° C. und 1 M. Druck
Erste Ablesung	158·38
Zweite „	155·56
Dritte „ (16 Stunden später)	155·56.

Nachdem also auf diese Weise die vollständige Entfernung der Kohlensäure erwiesen war, wurde das Gas in ein Eudiometer übergefüllt, mit Sauerstoff und Luft verpufft, und dann von Neuem eine Kaliperle eingeführt. Alle Versuche dieser Art haben übereinstimmend erwiesen, dass durch die Verpuffung Kohlensäure gebildet wird. So fand ich:

1. Versuch.	Volum, reducirt auf 0° C. und 1 M. Druck
Nach der Explosion mit Sauerstoff und Luft . .	207·61
Nach Absorption der Kohlensäure	178·00
Differenz	29·61

2. Versuch.	
Nach der Explosion mit Sauerstoff und Luft . .	212·50
Nach Absorption der Kohlensäure	167·81
Differenz	44·69.

Das für den quantitativen Versuch bestimmte Gas wurde in einer etwas modificirten Weise dargestellt. Es erschien wünschenswerth, bei der Reaction die Luft thunlichst auszuschliessen. Zu diesem Zwecke wurde der Schwefelkohlenstoff und das Phosphoniumjodid in je ein dünnwandiges Röhrchen eingeschmolzen, wobei durch Erwärmen der Röhrchen vor dem Zuschmelzen dafür Sorge getragen wurde, dass die Luft durch den Dampf der betreffenden Substanz möglichst vollständig verdrängt wurde.

Hierauf wurden die so vorbereiteten Röhrchen in ein Digestionsrohr eingeführt, letzteres an seinem oberen Ende ausgezogen und, nachdem man durch eine Capillare 15—20 CC. trockenen Schwefelkohlenstoff hatte einfliessen lassen, mittelst einer gut ziehenden Wasserluftpumpe ausgepumpt. Nachdem der Druck im Rohr bis auf 20—30 Mm. gesunken und der Schwefelkohlenstoff fast vollständig verdampft war, wurde das Rohr zugeschmolzen, die in demselben befindlichen Röhrchen durch Schütteln zertrümmert und das Ganze im Luftbade auf 120—140° C. erhitzt. Die Gase wurden dann in der schon oben beschriebenen Weise gesammelt und mittelst Chromsäure und nachheriger Absorption der gebildeten Kohlensäure durch Alkali gereinigt. Das Gas war vollkommen kohlensäurefrei; ich fand:

Gas im Absorptionsrohr.

	Volum, reducirt auf 0° C. und 1 M. Druck
Ursprüngliches Volumen	197·455
Nach 24stündigem Verweilen einer Kaliperle in dem Gase	197·167.

Mit dem so gereinigten Gase wurden zunächst drei qualitative Versuche ausgeführt, die zu demselben Resultate wie die frühere Untersuchung führten. Ich fand:

	Volum, reducirt auf 0° C. und 1 M. Druck
1. Versuch.	
Nach der Explosion mit Luft . . .	83·745
Nach Absorption der Kohlensäure .	72·518
Differenz	11·227.
2. Versuch.	
Nach der Explosion mit Luft . . .	246·85
Nach Absorption der Kohlensäure .	229·90
Differenz	16·95.
3. Versuch.	
Nach der Explosion mit Luft . . .	228·16
Nach Absorption der Kohlensäure .	209·76
Differenz	18·40.

Nachdem also über die Gegenwart von Kohlenstoff auch in diesem Gase kein Zweifel mehr obwalten konnte, wurde zu der quantitativen Analyse des Gases geschritten. Dieselbe ergab:

	Volum, reducirt auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum.	50·19
Nach Zusatz von Sauerstoff. . . .	107·06
Nach Zusatz von Luft	228·17
Nach der Explosion.	176·32
Nach Absorption der Kohlensäure .	145·48
Nach Zusatz von Wasserstoff . . .	227·10
Nach der Explosion	134·27 [1]

Aus der nach der letzten Explosion eingetretenen Contraction folgt, dass $\frac{92 \cdot 83}{3} = 30 \cdot 94$ Vol. Sauerstoff unverbraucht geblieben waren, dass mithin: 145·48—30·94 = 114·54 Vol. Stickstoff vorhanden waren. Zieht man davon die 95·73 Vol. Stickstoff ab, die den 121·11 Vol. zugesetzter Luft zukommen, so erhält man 18·81 Vol. Stickstoff, und dem entsprechend 23·80 Vol. Luft als dem Gase beigemengt. Das Volum des brennbaren Gases berechnet sich hieraus zu 26·39 Vol. und demzufolge ergibt sich, wenn man mit A das Volumen des brennbaren Gases, mit B das Volumen der gebildeten Kohlensäure und mit C die nach der Explosion eingetretene Contraction bezeichnet:

$$A : B : C = 1 : 1 \cdot 1686 : 1 \cdot 9647.$$

Für Grubengas wäre:

$$A : B : C = 1 : \quad 1 \quad : 2,$$

also Zahlen, denen die durch die Analyse gefundenen ziemlich nahe kommen. Eine weitere Bestätigung, dass das Gas seiner überwiegenden Menge nach aus Grubengas besteht, liefert die Bestimmung des verbrauchten Sauerstoffes. Es waren an Sauerstoff vorhanden:

---

[1] Der drei letzten Volumina wurden trocken gemessen.

Reiner zugesetzter Sauerstoff	56·87 Vol.
In der zugesetzten Luft enthaltener Sauerstoff	25·38 „
In der das Gas verunreinigenden Luft enthaltener Sauerstoff	4·99 „
	87·24 Vol.
Zieht man davon die	30·94 Vol. unver-
brauchten Sauerstoffes ab, so bleiben .	56·30 Vol. für den

verbrauchten Sauerstoff, mithin hat ein Volumen brennbaren Gases 2·1333 Vol. Sauerstoff zu seiner Verbrennung verbraucht, während reines Grubengas laut der Gleichung:

$$CH_4+O_4 = CO_2+2\,H_2O$$

das Doppelte seines eigenen Volumens gebraucht hätten.

Es war noch die Frage zu entscheiden, ob nicht das Gas Äthylen enthält. Wenngleich nach Ludwig's Beobachtungen (l. c.) Äthylen durch Chromsäure oxydirt wird, so hätte es sich bei der niederen Temperatur, die während der betreffenden Versuche herrschte, doch vielleicht der Oxydation entziehen können. Ein Absorptionsversuch mit rauchender Schwefelsäure und Alkali bewies die vollständige Abwesenheit des Äthylens. Man kann mithin den bei der Einwirkung von Phosphoniumjodid auf Schwefelkohlenstoff entstehenden Kohlenwasserstoff als Grubengas ansprechen, dessen Entstehung durch die Gleichung:

$$CS_2+H_8 = 2\,H_2S+CH_4$$

versinnlicht wird. Neben dem Grubengas scheint ein höher constituirter Kohlenwasserstoff zu entstehen, worauf die etwas zu hoch gefundene Kohlensäuremenge, sowie der Mehrverbrauch von Sauerstoff hinweisen. Allein die Abweichungen sind nicht so bedeutend, dass man namhafte Mengen des höheren Kohlenwasserstoffes in dem vorliegenden Gase anzunehmen gezwungen wäre. Es scheint mir diese Synthese des Grubengases um so interessanter zu sein, weil sie durch einen so klaren, durchsichtigen Process und bei verhältnissmässig so niederer Temperatur bewerkstelligt worden ist. Die beschriebene Reaction ist aber des Weiteren noch dazu geeignet, einiges Licht über die Entstehungsweise des Wasserstoffes aus dem Phosphoniumjodide, wenigstens für die Temperaturen, bei denen ich gearbeitet habe, zu verbreiten.

A. Baeyer (Liebig's Annalen, Bd. 155, pag. 266) hat bei Gelegenheit seiner denkwürdigen Versuche über die Reduction der aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Phosphoniumjodid die Beobachtung gemacht, dass ein in langen rothen Nadeln krystallisirender Körper entsteht, der sich mit Wasser in Jodwasserstoff und amorphen Phosphor verwandelt, und dem er in Folge davon die Zusammensetzung PJ zuschreibt, indem er annimmt, dass sich das Phosphoniumjodid nach der Gleichung:

$$H_4PJ = PJ + H_4$$

glatt zersetzt. Bei meinen Versuchen, welche bei 120—140° C. ausgeführt wurden, geht nun die Zersetzung des Phosphoniumjodides in einer etwas anderen Weise vor sich, wie aus dem Folgenden erhellt.

Lässt man die rothe Lösung, die sich in den Röhren bildet, möglichst schnell und unter thunlichst vollständigem Ausschluss der feuchten Luft verdunsten, so schiessen aus derselben prachtvolle, rothe, zu Rosetten vereinigte Nadeln an. Die Krystalle wurden möglichst schnell aus der Mutterlauge entfernt, mit etwas gut entwässertem Chloroform gewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst, und, da sie sich an der Luft sehr schnell zersetzen, in dünnwandigen, zugeschmolzenen Röhrchen für die Analyse abgewogen. Die Analyse wurde nach der Methode von Carius — Zerkochen der Substanz mit Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat im zugeschmolzenen Rohr — ausgeführt. Das Jodsilber wurde mit Wasser mehrere Male ausgekocht, und aus dem Filtrat, nach Entfernnng des überschüssigen Silbers durch Salzsäure, die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ausgefällt. Für die beiden Schwefelbestimmungen wurden getrennte Portionen der rothen Krystalle verwendet. Es wurde auf diesem Wege gefunden:

I. 0·3316 Grm. Substanz lieferten 0·1278 Grm. $Mg_2P_2O_7$ und 0·5279 Grm. AgJ.
II. 0·7366 Grm. Substanz lieferten 0·2791 Grm. $Mg_2P_2O_7$ und 1·1766 Grm. AgJ.
III. 0·3482 Grm. Substanz lieferten 0·0366 Grm. $BaSO_4$.
IV. 0·3088 Grm. Substanz lieferten 0·0362 Grm. $BaSO_4$.

Aus diesen Daten ergibt sich:

	I	II
J......	85·83%	86·31%
P	10·68 "	10·58 "
	III	IV
S......	1·44%	1·63%.

Zunächst ist aus diesen Analysen ersichtlich, dass das Atomverhältniss sich sehr genau so stellt, dass:

$$P:J = 1:2$$

ist, dass also jedenfalls eine Verbindung PJ_2 vorlag. Ich meinte zunächst, es mit Phosphorbijodid zu thun zu haben, indem ich den Schwefelgehalt der Krystalle einer Verunreinigung durch Schwefelkohlenstoff zuschrieb. Allein schon der für einen immerhin schwierig zu handhabenden Körper ziemlich constante Schwefelgehalt, den die beiden Bestimmungen ergeben hatten, sowie vor allen Dingen das Verhalten der Krystalle gegen Wasser liess es unzweifelhaft erscheinen, dass der Schwefelgehalt denselben eigenthümlich ist, und dass man es wahrscheinlich mit einer complexen Molekularverbindung von Phosphorbijodid mit Schwefelkohlenstoff zu thun hatte.

Behandelt man reines Phosphorbijodid mit Wasser, so verwandelt es sich in eine klare Lösung von Jodwasserstoff und phosphoriger Säure, aus welcher sich nach einigem Stehen unbedeutende Mengen von amorphem Phosphor in gelben Flocken ausscheiden, eine Erscheinung, welche bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff kein wesentlich verschiedenes Bild bietet. Übergiesst man dagegen die beschriebenen Krystalle mit Wasser, so bildet sich, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, ein flockiger voluminöser Niederschlag von schneeweisser Farbe, welcher Kohlenstoff, Wasserstoff, Phosphor, Schwefel und Sauerstoff enthält, während sich in dem von dem betreffenden Niederschlage abfiltrirten Wasser neben Jodwasserstoff bedeutende Mengen von phosphoriger Säure nachweisen lassen. Man könnte sich demnach vorstellen, dass das Wasser zunächst die erwähnte Molekularverbindung sprengt, und die überwiegende Menge des Phosphorbijodides zu Jodwasserstoff und phosphoriger Säure

zersetzt, während die alsbald zu besprechenden Analysen darauf hindeuten, dass sich der Rest des Phosphorbijodides mit Wasser und Schwefelkohlenstoff umsetzt nach der Gleichung:

$$5\,CS_2+6\,PJ_2+12\,H_2O=C_5S_7P_6H_6O_{12}+3\,H_2S+12\,HJ.$$

Was die Analysen dieses weissen Körpers anbelangt, so stellten sich denselben unerwartete Schwierigkeiten entgegen. Der Körper zersetzt sich schon bei gelinder Temperaturerhöhung, zerfliesst sehr schnell, sogar im luftverdünnten Raume, so dass ich, um ihn zu trocknen, nach vielen vergeblichen Versuchen bei folgendem Verfahren stehen geblieben bin. Der Körper wurde auf ein Filter geworfen, einige Male mit kaltem Wasser und dann mit absolutem Alkohol gewaschen, und schliesslich der Alkohol durch wasserfreien Äther verdrängt, der seinerseits durch Darüberleiten eines kräftigen Stromes trockener Kohlensäure verjagt wurde. Auf diesem Wege konnte man bei schnellem und vorsichtigem Arbeiten den Körper analysenrein erhalten. Da er sich sehr schnell zersetzt, so wurde für jede Analyse frische Substanz bereitet. Mit Bezug auf die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen will ich noch bemerken, dass dieselben mit Bleichromat undurchführbar waren, jedenfalls weil die entstehende Phosphorsäure Kohlenpartikelchen einschloss und deren Verbrennung verhinderte. Ich habe daher mit gutem Erfolge die Verbrennung in der Weise vorgenommen, dass ich die Substanz mit Kaliumbichromat mischte. Dasselbe schmilzt im Verbrennungsrohr und verhindert vollständig das Einhüllen von Kohle. Die Phosphor- und Schwefelbestimmung wurde nach den gewöhnlichen Methoden ausgeführt:

Ich fand:

I. 0·1128 Grm. Substanz lieferten 0·0361 Grm. CO_2. [1]

II. 0·1631 Grm. Substanz lieferten 0·0545 Grm. CO_2 und 0·0211 Grm. H_2O.

III. 0·2093 Grm. Substanz lieferten 0·0650 Grm. CO_2 und 0·0191 Grm. H_2O.

---

[1] Bei dieser Verbrennung, die mehr als ein Vorversuch für die Beurtheilung der Brauchbarkeit der Methode angesehen wurde, gab man die Wasserstoffbestimmung absichtlich preis.

IV. 0·1373 Grm. Substanz wurden nach dem Zerkochen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre, und Verjagen der Salpetersäure durch Abdampfen, gelöst in 61·1537 Grm. Wasser; 36·1618 Grm. dieser Lösung gaben 0·0811 Grm. $Mg_2P_2O_7$ und 24·9919 Grm. derselben Lösung gaben 0·1332 Grm. $BaSO_4$.

V. 0·1577 Grm. Substanz lieferten 0·1620 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

Auf Grund dieser Daten berechnet sich:

				Berechnet für die Formel $C_5S_7P_6H_6O_{12}$
C....	8·72%;	8·94%;	8·49%	8·98%
H...		1·30	1·03	0·898
P....		27·90	28·54	27·84
S....		33·63		33·63

Ich enthalte mich jeder Äusserung über die mögliche Constitution dieser neuen Verbindung, für die vorliegende Frage war es nur von Interesse, zu constatiren, dass sich auch in diesem Körper das Atomverhältniss

$$P:O = 1:2$$

herausstellte. Die etwas zu hohen Zahlen für den Phosphorgehalt finden ihre Erklärung in den mehr oder weniger bedeutenden Mengen amorphen Phosphors, die als Product eines secundären Processes stets den weissen Körper verunreinigen.

Bei der Einwirkung von absolutem Alkohol auf die rothen Krystalle entsteht derselbe Körper, wie bei der Einwirkung des Wassers. Um das dabei entstehende Äthyljodid wenigstens qualitativ nachweisen zu können, wurde der Inhalt zweier Digestionsröhren aus einem kleinen Kölbchen im trockenen Kohlensäurestrom abdestillirt und, nachdem die letzte Spur von Schwefelkohlenstoff vertrieben war, durch einen Tropftrichter absoluter Alkohol zugesetzt. Alsbald schieden sich wieder die weissen Flocken ab. Es wurde nun bei möglichst niederer Temperatur etwa die Hälfte des Alkohol im Kohlensäurestrom abdestillirt, und das Destillat mit viel Wasser versetzt. Es schieden sich einige Tröpfchen eines in Wasser untersinkenden Öles ab, in denen sich auf das Unzweideutigste Jod nachweisen liess. Der Kolbeninhalt

wurde filtrirt, der Niederschlag mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen, und, nachdem er auf die eben beschriebene Weise getrocknet war, zu einer Phosphorbestimmung benützt:

0·2350 Grm. Substanz lieferten 0·2384 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

Dem entsprechen:

	Berechnet	Gefunden
P	27·84%	28·33%.

Zerkocht man den weissen Körper im zugeschmolzenen Rohre bei möglichst vollständiger Ausschliessung der Luft mit ausgekochtem Wasser, so scheidet sich amorpher Phosphor ab und es resultirt eine stark sauer reagirende Lösung. Die Röhren öffnen sich unter schwachem Druck und in den entweichenden Gasen lassen sich Schwefelwasserstoff und Kohlensäure leicht und sicher nachweisen. Die von den Flocken amorphen Phosphors abfiltrirte saure Lösung erweist sich bei näherer Untersuchung als eine Lösung von phosphoriger Säure. Kocht man dieselbe mit Magnesiumcarbonat, filtrirt und lässt das Filtrat einige Zeit über Schwefelsäure stehen, so scheiden sich alsbald Kryställchen ab; dieselben wurden abgesaugt, mit etwas kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·3571 Grm. Substanz gaben 0·1907 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

Dem entsprechen:

$$Mg = 11{\cdot}54\%,$$

während nach der Formel:

$$MgHPO_3 + 6\,H_2O,$$

die nach Rammelsberg diesem Salze zukommt, sich

$$Mg = 11{\cdot}32\%$$

berechnet.

Verjagt man aus der sauren Lösung den Schwefelwasserstoff durch einen kräftigen Wasserstoffstrom und versetzt dieselbe mit Bleiacetat, so fällt ein schwefelgelber Niederschlag heraus. Derselbe wurde abgesaugt, mit Wasser mehrere Male gewaschen und, da er bei höherer Temperatur missfarben wurde, gleichfalls

im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Es wurde eine Phosphorbestimmung ausgeführt, die erwies, dass der Niederschlag Bleiphosphit von der Formel, die H. Rose für diese Verbindung aufstellt:

$$O = P \begin{cases} O\,(Pb\,OH) \\ O\,(PbOH) \\ H \end{cases}$$

war.

0·5029 Grm. Substanz lieferten 0·0994 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

Dem entsprechen:

$$P = 5{\cdot}48\%,$$

während sich aus der obigen Formel

$$P = 5{\cdot}87\%$$

berechnet.

Man kann sich mithin die Zersetzung des weissen Körpers durch die Gleichung:

$$C_5S_7P_6H_6O_{12} + 6\,H_2O = 7\,H_2S + 5\,CO_2 + 4\,HPO_2 + 2\,P$$

versinnlichen, und es erhellt aus dieser ganzen Untersuchung, dass sich das Atomverhältniss zwischen Phosphor und Jod beziehlich Sauerstoff immer wie 1:2 herausstellt. Man wird daher, wohlverstanden für die niederen Temperaturen, die bei meinen Versuchen in Betracht kamen, zu der Annahme geführt, dass sich das Phosphoniumjodid nach der Gleichung:

$$2\,H_4PJ = H_3P + PJ_2 + H_5$$

zersetzt. Im Einklang damit stehen die bedeutenden Mengen von Phosphorwasserstoff, die man stets beim Öffnen der Röhren wahrnahm.

Zum Schluss möge noch die Bemerkung Platz finden, dass alle Versuche, die Kohlensäure in ähnlicher Weise zu reduciren, bisher zu keinem bestimmten Resultate geführt haben. Selbst bei 250° C. wurde die Kohlensäure durch das Phosphoniumjodid nicht angegriffen.

Um den raschen Fortschritten der medicinischen Wissenschaften und dem grossen ärztlichen Lese-Publicum Rechnung zu tragen, hat die mathem.-naturwissenschaftliche Classe der kais. Akademie der Wissenschaften beschlossen, vom Jahrgange 1872 an die in ihren Sitzungsberichten veröffentlichten Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin in eine besondere Abtheilung zu vereinigen und von dieser eine erhöhte Auflage in den Buchhandel zu bringen.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe werden daher vom Jahre 1872 (Band LXV) an in folgenden **drei** gesonderten **Abtheilungen** erscheinen, welche auch einzeln bezogen werden können:

I. Abtheilung: Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Botanik, Zoologie, Geologie und Paläontologie.

II. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

III. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin.

Von der I. und II. Abtheilung werden jährlich 5—7 und von der III. Abtheilung 3—4 Hefte erscheinen.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Abhandlungen und das Verzeichniss der eingelangten Druckschriften voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, Postgasse 6) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird wie bisher, 8 Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr.

3

